ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. CLUSIUS · C. WAGNER

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

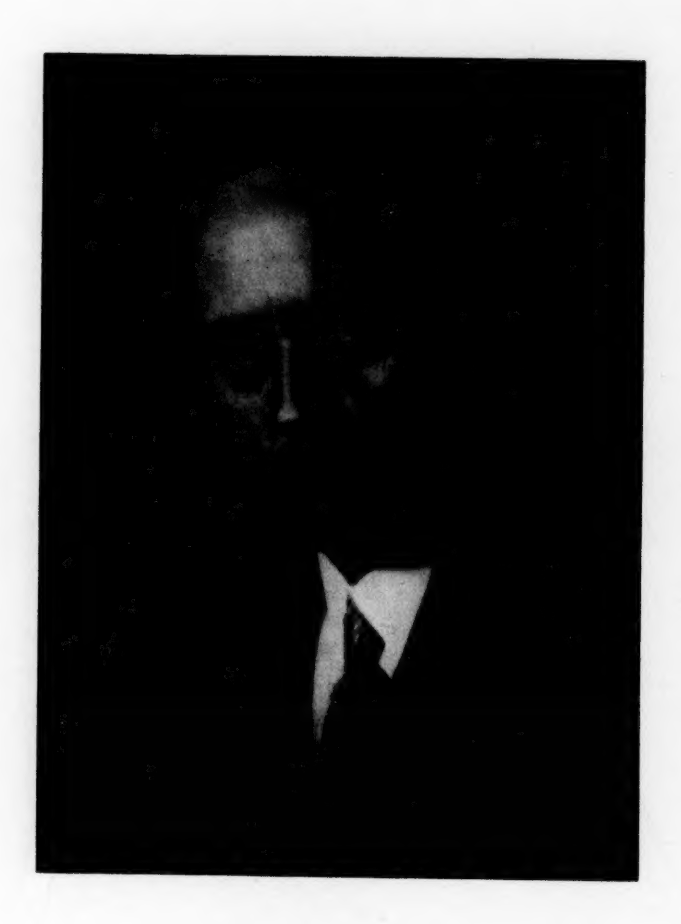


189. BAND HEFT 1/2 JULI 1941

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany





MAX BODENSTEIN

ZUM SIEBZIGSTEN GEBURTSTAGE

15. JULI 1941

GEWIDMET

VON

SCHÜLERN UND FREUNDEN

Zur Temperaturabhängigkeit des photographischen Prozesses. II.

Von

John Eggert und Friedrich-Georg Kleinschrod.

(Mit 6 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 10. 5. 41.)

Im Anschluß an frühere Versuche über die Temperaturabhängigkeit des photographischen Prozesses wird nachfolgend über das Verhalten einiger photographischer Umkehrerscheinungen (VILLARD-Effekt und Solarisation) berichtet.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Fortsetzung von Versuchen, die schon früher auf dem gleichen Gebiet angestellt wurden[1]). In der Zwischenzeit ist auch von anderer Seite theoretisch und experimentell über Tieftemperaturversuche an photographischen Schichten berichtet worden[2]), so daß uns die Wiederaufnahme unserer Arbeiten in gleicher Richtung nahelag. Während wir früher die Temperaturabhängigkeit des Negativprozesses für Licht, Röntgen- und α-Strahlen untersuchten, beschäftigt uns jetzt das Verhalten einiger Umkehrerscheinungen als Funktion der Temperatur.

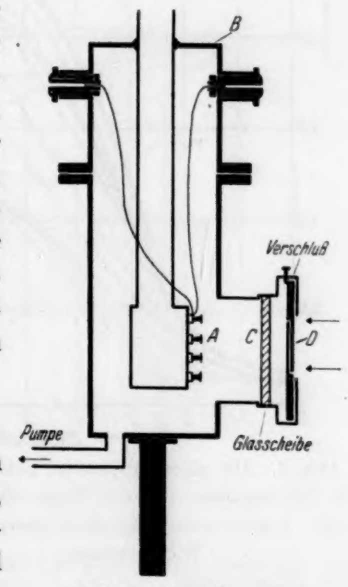


Abb. 1. Versuchsgerät.

I. Das Versuchsgerät.

Um die Versuche in verschiedenen Richtungen weiter ausdehnen zu können, bedienten wir uns einer verbesserten Apparatur (Abb. 1)[3]). Der Platten- und Filmhalter *A* befindet sich an einem

[1]) Veröffentlichung I: J. EGGERT und F. LUFT, Agfa-Veröff. **2** (1931) 9; daselbst frühere Literatur, u. a.: A. ZIMMERN, C. R. Acad. Sci. Paris **174** (1922) 453. F. EBERT, Z. anorg. allg. Chem. **179** (1929) 279. P. STUMPF, Fortschr. Röntgenstr. **33** (1925) 377. [2]) R. W. GURNEY und N. P. MOTT, Proc. Roy. Soc. London **164** (1938) 151. J. H. WEBB, J. opt. Soc. Amer. **26** (1936) 367. J. H. WEBB und C. H. EVANS, J. opt. Soc. Amer. **28** (1938) 249. W. MEIDINGER, Physik. Z. **40** (1939) 73; **41** (1940) 277. [3]) G. GLASER und W. LEHFELD, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **2** (1936) 91.

Kupfertrog, der als Dewargefäß ausgebildet ist und die Kühlflüssigkeit, z. B. flüssige Luft, aufnehmen kann. Die Stirnfläche des Kupferkastens ist plangeschliffen, um an ihr die zu untersuchenden photographischen Schichten mit Hilfe einiger Schrauben mit gutem Wärmekontakt befestigen zu können. Dieser Kupferkasten ist am oberen Einsatzgefäß *B*, das aus Neusilber oder aus Glas besteht, befestigt. Der untere Teil des Gefäßes ist aus Eisen und ist mit einem Glasfenster *C* und einem photographischen Verschluß *D* versehen. Der Topf konnte während der Versuche auf 10^{-3} bis 10^{-4} mm Quecksilber ausgepumpt werden, um so das Filmmaterial während der Versuche vor Feuchtigkeit zu schützen. Wie mehrere Versuche ergaben, hat das Hochvakuum keinen Einfluß auf die Eigenschaften und die Empfindlichkeit der verwendeten photographischen Schichten. Die Temperatur wurde mit Hilfe von Thermoelementen gemessen.

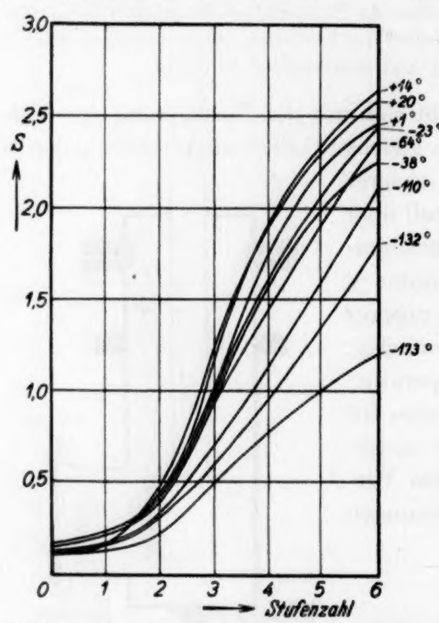


Abb. 2. Die photographische Schwärzung in Abhängigkeit von der Menge einwirkender Röntgenstrahlung bei verschiedenen Temperaturen.

II. Die Temperaturabhängigkeit des photographischen Prozesses für Röntgenstrahlen.

Um an unsere früheren Versuche anzuschließen, begannen wir mit der Prüfung der Röntgenempfindlichkeit bei tiefen Temperaturen, und zwar wählten wir diesmal eine härtere Strahlung entsprechend 250 kV_s (früher 70 kV_s). Als Schichten dienten Agfa-Sino-Röntgenfilme. Sie wurden 5 Minuten in Agfa-Röntgenentwickler bei 18° C entwickelt und in der üblichen Weise fixiert. Zur Herstellung verschiedener Schwärzungen wurde vor der Schicht ein Keil aus Blei mit Stufen 0·15, 0·30, 0·60, 1·20, 2·40, 4·80 mm angebracht. In Bestätigung unseres früheren Ergebnisses ist eine allgemeine „Empfindlichkeitsabnahme" mit sinkender Temperatur durch eine Verflachung der Schwärzungskurve festzustellen (Abb. 2).

III. Temperaturabhängigkeit des Villard-Effektes.

In einer weiteren Versuchsreihe bearbeiteten wir den Villard-Effekt unter verschiedenen Bedingungen als Funktion der Temperatur, wobei die beiden erforderlichen Belichtungen (Röntgenstrahlung und Licht) zuerst bei derselben Temperatur, dann die Röntgenbelichtung bei verschiedenen Temperaturen und die Nachbelichtung mit Licht bei Zimmertemperatur und umgekehrt Röntgenbestrahlung bei Zimmertemperatur und Licht bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt wurden.

a) Röntgenvor- und Lichtnachbelichtung bei gleicher Temperatur.

Die Abb. 3 gibt die Temperaturabhängigkeit des Villard-Effektes für die Einwirkung von Röntgen- und Lichtstrahlung bei

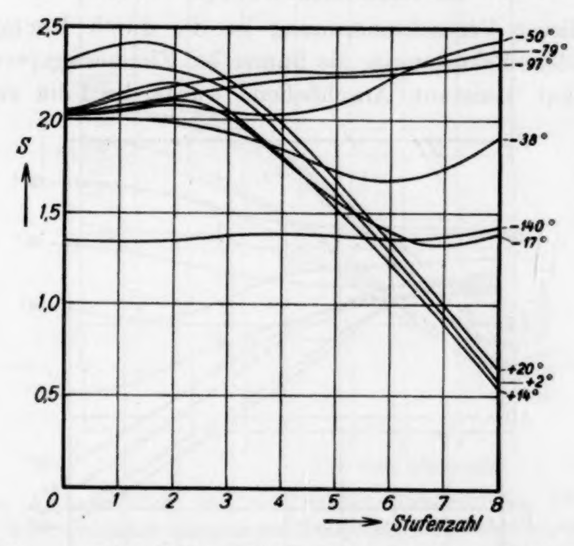


Abb. 3. Der Villard-Effekt bei verschiedenen Temperaturen. (Röntgenstrahl- und nachfolgende Lichteinwirkung bei den gleichen angegebenen Temperaturen.)

derselben Temperatur wieder. Als Filmmaterial benutzten wir einseitig begossenen Agfa-Sino-Film in der schon genannten Verarbeitung. Der Film wurde zunächst mit Röntgenstrahlen (140 kV_s, 20 mA) vorbelichtet und dann 30 Sekunden mit dem Licht einer 500-Watt-Lampe in etwa 10 cm Entfernung hinter einem Stufenkeil mit dem Faktor 2 5 Sekunden nachbelichtet. Bei Zimmertemperatur und einige Grade darunter konnte der Villard-Effekt in seiner sonst bekannten Er-

scheinung bestätigt und nur eine geringe Änderung der S-Kurve durch die Temperatur festgestellt werden. Bei -20° bis -40° tritt eine zunehmende Verflachung der Schwärzungskurve auf, und bei sehr starker Belichtung zeigt diese Schicht bereits die zweite Umkehr. Bei -50° und weniger wandert das Minimum der Umkehr, indem es allmählich ganz verschwindet, nach kürzeren Belichtungszeiten, und wir erhalten fast keine Umkehrerscheinung mehr, es wurde vielmehr ein ausgeprägtes Negativ mit sehr geringer Steilheit beobachtet. Bei ganz tiefen Temperaturen (-140°) nimmt dann auch im Sinne der Abb. 2 die Empfindlichkeit für Röntgenstrahlung stark ab, wobei eine Ausbleichung durch das sichtbare Licht vollkommen unterdrückt ist.

b) Röntgenvorbelichtung bei Zimmertemperatur und Lichtnachbelichtung bei verschiedenen Temperaturen.

Bei dieser Versuchsanordnung ist die durch Röntgenstrahlen hervorgerufene Schwärzung, die immer bei Zimmertemperatur stattgefunden hat, konstant. Anschließend wurde der Film auf die ent-

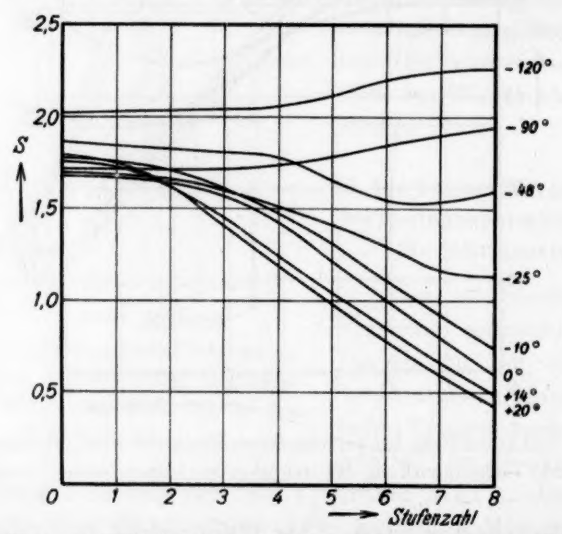


Abb. 4. Der VILLARD-Effekt bei verschiedenen Temperaturen. (Röntgenstrahleinwirkung bei Zimmertemperatur, Nachbelichtung mit sichtbarem Licht bei verschieden angegebenen Temperaturen.)

sprechenden tieferen Temperaturen gebracht und mit Licht hinter einem Stufenkeil belichtet. Das Ergebnis dieses Versuches gleicht vollkommen dem im Falle a beschriebenen. Auch hier beobachteten

wir bei hoher Temperatur einen ausgeprägten VILLARD-Effekt, der mit sinkender Temperatur immer mehr verschwindet, bis die Umkehrerscheinung vollständig durch einen schwachen Kurvenanstieg ersetzt wird (Abb. 4).

c) Röntgenvorbelichtung bei verschiedenen Temperaturen und Lichtnachbelichtung bei Zimmertemperatur.

Das Versuchsergebnis dieser Reihe liefert Abb. 5. In diesem Fall beobachteten wir für sämtliche Temperaturen, d. h. von Zimmertemperatur bis −160° den normalen VILLARD-Effekt, die Röntgenvorbelichtung der Filme bei verschiedenen Temperaturen bringt lediglich eine Abnahme der Anfangsschwärzung.

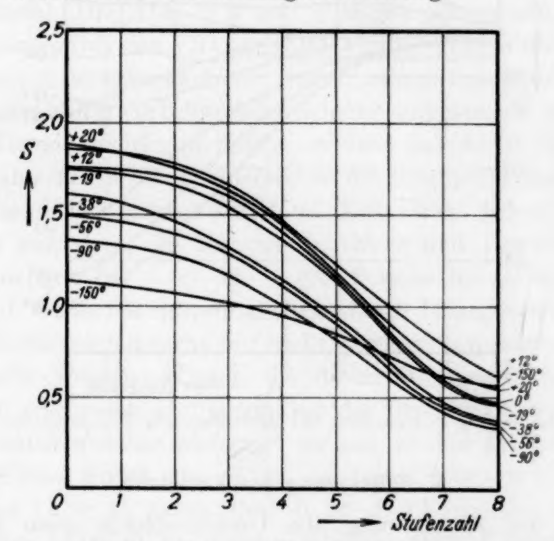


Abb. 5. Der VILLARD-Effekt bei verschiedenen Temperaturen. (Röntgenstrahleinwirkung bei verschieden angegebenen Temperaturen, Nachbelichtung mit sichtbarem Licht bei Zimmertemperatur.)

IV. Temperaturabhängigkeit des photographischen Prozesses für Umkehrschichten (Solarisation).

Nach den vorangehenden Versuchen war es naheliegend, solche photographische Schichten auf ihre Temperaturabhängigkeit zu prüfen, die „von Haus aus" eine Umkehrerscheinung zeigen, d. h., die, wie die Agfa-DD-Schicht, nur im Gebiete der Solarisation arbeiten. Sie wurden mit dem Licht einer 500-Watt-Lampe in etwa 10 cm Entfernung hinter einem Keil mit dem Stufenfaktor 2 belichtet und im

Röntgenentwickler entwickelt (Abb. 6). Auch hier nimmt die Umkehrerscheinung wie bei den Abb. 3 und 4 mit sinkender Temperatur ab und zeigt bei $-70°$ bis $-120°$ in zunehmendem Maße einen Kurvenanstieg, so daß der anfängliche Kurvenabfall vollkommen verschwindet. Bei noch tieferen Temperaturen verflacht sogar dieser Anstieg, bis dann bei $-160°$ überhaupt keine Veränderung der ursprünglichen Schwärzung mehr auftritt.

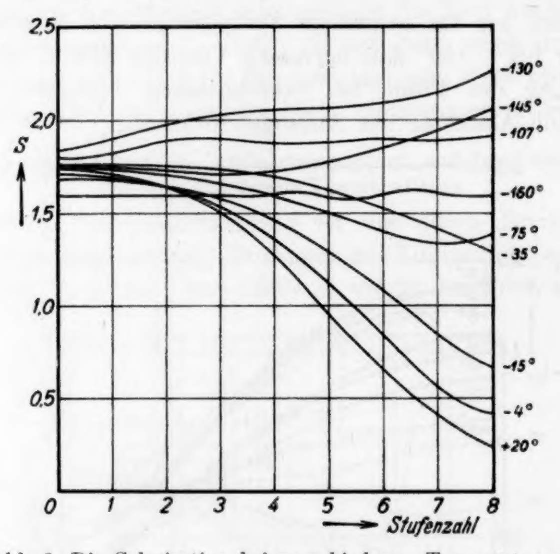


Abb. 6. Die Solarisation bei verschiedenen Temperaturen.

V. Erörterung der Versuche.

Neben der Anschauung, die Umkehreffekte seien durch eine Rückbildung der Keime in *AgBr* an der Kornoberfläche infolge der bei der starken Belichtung entstehenden Halogenmengen verursacht, deutet man die Umkehrerscheinungen als eine Verteilungsänderung des Keimsilbers. Es ist hier nicht der Ort, das Für und Wider dieser beiden Auffassungen zu erörtern; dagegen sei daran erinnert, daß neuerdings[1]) die Theorie vertreten wird, die Keimbildung vollziehe sich mit Hilfe von Silberionen, die, auf Zwischengitterplätzen sitzend, von den aufgeladenen Störstellen angezogen und daselbst entladen werden, um so die Entwicklungskeime aufzubauen. Die

[1]) Vgl. hierzu Anm. 1, S. 1, sowie auch J. Eggert und F.-G.-Kleinschrod, Z. wiss. Photogr. **29** (1940) 156.

Wanderung dieser Silberionen geschieht verhältnismäßig langsam und ist außerdem temperaturabhängig. Während wir also schon früher[1]) allgemein „den physikalischen Prozeß der Keimbildung, d. h. die Anordnung der Atome zu Atomgruppen" als temperaturabhängig betrachteten und nicht einen chemischen Sekundärvorgang, wird hier eine speziellere Vorstellung über den Ablauf dieses Vorganges entwickelt, für die indessen ein direkter experimenteller Beweis noch aussteht, denn auch die Versuche von Webb bestätigen vorläufig nur die Tatsache, daß ein bestimmter Sekundärvorgang die verschiedenen Temperatureffekte verursacht.

Dies lehrt auch das in den vorstehenden Absätzen geschilderte Versuchsmaterial. Die Abb. 3, 4 und 5 zeigen gemeinsam, daß abnehmende Temperatur den Villard-Effekt zum Verschwinden bringt; während nämlich sichtbares Licht, bei Zimmertemperatur auf eine mit Röntgenstrahlung vorbehandelte Schicht aufgestrahlt, die bereits gebildeten Keime unwirksam macht, verliert das Licht dieses Vermögen bei tiefer Temperatur, einerlei, ob die Röntgenbestrahlung bei hoher oder tiefer Temperatur stattfand. Dabei tritt jedoch noch ein neuer Effekt auf, denn die Kurven in Abb. 3 und 4 erweisen, daß große Lichtmengen bei $-50°$ bis $-100°$ C neue Keime aufzubauen imstande sind, wobei die ursprünglichen, durch Röntgenstrahlen verursachten Schwärzungen nicht nur nicht verringert, sondern zum Teil sogar verstärkt werden. Keime, die durch Röntgenstrahlung entstanden sind, erscheinen also gegenüber der Lichtnachbelichtung bei tiefer Temperatur widerstandsfähiger zu sein, so daß das Licht neben ihnen neue Keime bildet. Bei $-140°$ allerdings hört auch diese Erscheinung auf (Abb. 3). Ganz ähnlich ist das Verhalten im Gebiet der Solarisation (Abb. 6), wie teilweise bereits Berg[2]) feststellte. Mit abnehmender Temperatur hört die Umkehr in wachsendem Maße auf — offenbar ebenfalls infolge der zunehmenden „Widerstandsfähigkeit" der schon vorhandenen Keime —, die Umkehr wird vorübergehend durch einen neuen Anstieg der Schwärzungskurve ersetzt ($-75°$ bis $-150°$), bis schließlich ($-160°$) gar keine Wirkung durch das Licht mehr zu beobachten ist, weil nunmehr die sekundären Keimveränderungs- und Bildungsvorgänge ganz eingefroren sind.

Es könnte bei diesen Erscheinungen, wie zum Schluß ausgeführt sei, noch folgender Umstand eine Rolle spielen, auf den Bodenstein[3])

[1]) J. Eggert und F. Luft, Agfa-Veröff. **2** (1931) 18. [2]) Berg, Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 446. [3]) M. Bodenstein, Naturwiss. **28** (1940) 145.

unlängst hingewiesen hat. Ausgehend von der Tatsache, daß das durch das Licht vom Bromion abgelöste Elektron sich niemals in unmittelbarer Nachbarschaft des entstehenden Bromatoms mit Ag^+ vereinigt findet, sondern stets an solchen Stellen, die an einen Reifkeim angrenzen, stellte BODENSTEIN über die in Betracht kommenden Vorgänge folgende energetische Überlegung an: Aus der atomaren Bildungswärme des kristallisierten Silberbromids

$$Ag + Br = (Ag^+ + Br^-)_{\text{im Kristall}} + 114\ \text{kcal}$$

ergibt sich unter Annahme eines wirksamen Lichtes von 4800 Å Wellenlänge (entsprechend 60 kcal/Mol), daß der Übergang eines Elektrons auf ein beliebiges Silberion im Gitter 54 kcal benötigt:

$$Ag^+_{\text{im Kristall}} + \ominus = Ag - 54\ \text{kcal}.$$

Da diese 54 kcal nicht zur Verfügung stehen, bedeutet dieser Befund, daß sich ein frei im Kristall aufhaltendes Silberatom nicht bilden kann. Entsteht das Silberatom dagegen in engem Verbande mit bereits vorhandenem festem Silber (oder auch Silbersulfid u. ä.), kann also die Sublimationswärme des Silbers (66 kcal) ausgenutzt werden, so können Silberionen, die sich in der Nachbarschaft von bereits vorhandenen Keimen befinden, die Elektronen sehr wohl aufnehmen. Diese Überlegung ergänzt nicht nur alle früheren Vorstellungen in einem wesentlichen Punkte, sondern lenkt die Aufmerksamkeit erneut auf die Elektronenleitung im Silberbromid hin, deren Temperaturabhängigkeit die beobachteten Erscheinungen mittelbar veranlassen kann. Hierbei sei ausdrücklich offengelassen, um welchen speziellen Mechanismus es sich bei dieser Elektronenleitfähigkeit handelt. Nimmt man nämlich an, daß die Elektronenbeweglichkeit mit sinkender Temperatur so stark abnimmt, daß der schon bestehende Keim nicht mehr erreicht werden kann, so entgeht er dem Unwirksamwerden mehr und mehr, und es kann sogar an anderen, näher dem Absorptionsort gelegenen Stellen ein neuer Keim durch das Licht gebildet werden. Ob diese Auffassung oder die Vorstellung, daß Silberionen im festen Körper wandern, zutreffend ist, läßt sich zur Zeit nicht entscheiden.

Nachschrift bei der Korrektur:

In der Zwischenzeit erhielten wir Kenntnis von einer Arbeit von J. H. WEBB und C. H. EVANS[1]), die über die Temperaturabhängigkeit

[1]) J. H. WEBB und C. H. EVANS, J. O. S. A. **30** (1940) 445.

der Solarisation ganz ähnliche Versuche angestellt haben wie wir und auch zu praktisch denselben Ergebnissen gelangt sind. Während wir jedoch annehmen, daß die beobachteten Erscheinungen physikalisch, und zwar durch die verschiedene Art des Keimaufbaues zu deuten sind, glauben WEBB und EVANS in ihren Versuchen den endgültigen Beweis dafür zu erblicken, daß die Solarisation durch einen chemischen Vorgang verursacht wird. Das bei starken Belichtungen an die Kornoberfläche dringende Brom soll die Entwicklungskeime bei Zimmertemperatur durch ,,rebromination", d. h. durch eine Wiedervereinigung des Keimsilbers mit Brom zu Silberbromid, unwirksam machen, und die so verminderte Menge des Keimsilbers an der Kornoberfläche soll die Abnahme der entwickelten Schwärzung (=Solarisation) verursachen. Bei tiefen Temperaturen wird die Geschwindigkeit dieses Regressions- oder Rebrominationsvorganges so stark herabgesetzt, daß die Solarisation zum Stillstand kommt und sogar ein Anstieg der Schwärzungskurve stattfinden kann.

Gegen diese Auffassung der Autoren müssen unter anderem auch deshalb Bedenken erhoben werden, da MEIDINGER[1]) durch seine zahlreichen Versuche bei Zimmertemperatur eindeutig festgestellt hat, daß im Gebiete der Solarisation die Menge des Keimsilbers an der Oberfläche des Silberbromidkornes mit wachsender Belichtung ansteigt und nicht abnimmt.

MEIDINGER hat damit die Regressions- oder Rebrominationstheorie widerlegt, allerdings auch keinen unmittelbaren Beweis für die Koagulationstheorie gebracht. Immerhin kann man unsere wie auch die Ergebnisse von WEBB und EVANS ebensogut physikalisch dadurch erklären, daß die Koagulation bei tiefer Temperatur ,,einfriert", wodurch die Keime wieder disperser und für den Entwicklungsvorgang wirksamer werden.

Die vorliegenden Versuche sind im April 1940 abgeschlossen worden; sie konnten aus äußeren Gründen erst jetzt veröffentlicht werden.

---

[1]) W. MEIDINGER, Physik. Z. 38 (1937) 564, 737 und 909; 41 (1940) 277.

Aus dem Wissenschaftlichen Zentrallaboratorium der Photographischen Abteilung der I.G. Farbenindustrie AG. (Agfa).

Zur Problematik der systematischen Verwandtschaftslehre[1]).

Von

Wilhelm Biltz.

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 15. 4. 41.)

„Ein Schelm gibt mehr als er hat“, sagte MAX BODENSTEIN am Schlusse seines Vortrages, London 1909.

Einen „Versuch, die bestimmten und einfachen Verhältnisse aufzufinden, nach welchen die Bestandteile der unorganischen Natur miteinander verbunden sind“, nannte BERZELIUS die Abhandlung, in welcher er seine Grundlagen zur quantitativen Analyse, zur chemischen Atomgewichtsbestimmung und zum Gesetze der konstanten und multiplen Proportionen gab. Er betonte Versuch; ein solcher war es und blieb es.

Zwar scheint es wohl zunächst nur eine Frage gehäufter qualitativer und quantitativer Erfahrung, zu ermitteln, ob überhaupt und gegebenenfalls in welchen Mengenverhältnissen sich die Elemente vereinigen. Über diese Frage war man allerdings noch 100 Jahre nach dem Erscheinen der BERZELIANIschen Arbeit nur sehr mangelhaft unterrichtet, wie dies TAMMANN in seiner Abhandlung über die Fähigkeit der Elemente miteinander Verbindungen zu bilden, 1906 einleitend bekannte. Diese Unvollkommenheit ist noch immer in weitem Bereiche vorhanden. Aber neben den Bemühungen zu ihrer Beseitigung erhob sich von neuem und unwiderleglich eine alte Skepsis mit der Frage nach dem Gültigkeitsbereiche des Grundsatzes von den konstanten Proportionen. BERZELIUS selbst hatte seine uns im nachfolgenden Zusammenhange der Metallsulfide besonders betreffende Beobachtung beim Eisensulfid durchaus nicht verhehlt, wonach die Zusammensetzung keineswegs konstant sei, sondern Abstufungen habe, „wie z. B. die Auflösung eines Salzes in Wasser. — Verhielte es sich nicht auf diese Weise,“ fährt er fort, „so wäre die ganze Lehre, für die so viele Versuche schon gesprochen haben, ein bloßer Gedanke,

[1]) 97. Mitteilung in der Reihe „Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre“. Beitrag 96: M. ZUMBUSCH und W. BILTZ, Tantalphosphide, Z. anorg. allg. Chem. **246** (1941) 35.

dem in Wirklichkeit nichts entspräche". Später unterschied man die Verbindungen konstanter von solchen veränderlicher Zusammensetzung, und die Entwicklung der Gegenwart zunächst bei intermetallischen Systemen neigte mehr und mehr dazu, den Verbindungsbegriff durch den der „Phase" zu ersetzen, während TAMMANN im Sinne von BERZELIUS an dem Begriffe Verbindung mit und ohne Mischbarkeitsvermögen festhielt. Als wir uns gelegentlich überzeugt hatten[1]), daß bei gewissen Salzammoniakaten die Abweichungen der Homogenitätsgebiete von einer ganzzahligen Formulierung größer sind, als die Beobachtungsfehler, sammelte HÜTTIG weiteres Material und nannte 1927 bei Übernahme seiner Professur in Wort und Schrift wohl als erster das stöchiometrische Grundgesetz ein Grenzgesetz[2]). Aufgabe ist es derzeit offenbar, Homogenitätsbereiche zu bestimmen. Sind diese praktisch Null, wie dies häufig der Fall ist, so ändert sich am klassischen Begriff der chemischen Verbindung nichts; sind sie groß, so möchte ein Phasen-Extremist der chemischen Formel hier am liebsten nur noch mnemotechnischen Wert beimessen. Aber es ist nicht nötig, das Gegensätzliche und Trennende zu betonen. Der derzeitige Erkenntniszustand vereinheitlicht die Beschreibung unter Hervorhebung des Prinzipes der Ordnung: Hiernach besteht eine chemische Verbindung aus geordneten Atomen verschiedener Art, deren Mengenverhältnis in bestimmten Grenzen liegt. Wenn man bei einer solchen Definition beachtet, daß diese „bestimmten Grenzen" unter Umständen veränderlich, z. B. temperaturvariabel sind, so sieht man, daß die tiefe Problematik der Frage zwar zugunsten der Einheitlichkeit verschoben, aber nicht beseitigt ist.

Die physikalische Chemie hatte im letzten Drittel des vorigen Jahrhunderts die Definition der chemischen Verwandtschaft geschaffen und die Verfahren zu ihrer Messung auszubilden begonnen. Aufgabe der anorganischen Chemie zum Beginne dieses Jahrhunderts war es offenbar, diese Verfahren anzuwenden und jener allgemeinen Verwandtschaftslehre eine systematische Verwandtschaftslehre folgen zu lassen, die zunächst die Affinität verschiedener Elemente zueinander und die gleicher Elementenpaare bei der Bildung verschiedener Verbindungen zu beschreiben und zu vergleichen hätte. Das konnte thermisch oder durch Gleichgewichtsmessungen geschehen. Nun hätte

[1]) W. BILTZ und G. F. HÜTTIG, Z. anorg. allg. Chem. **119** (1921) 125.
[2]) G. F. HÜTTIG, Hochschulwissen **1927**, 261, 317, 365. Vgl. G. F. HÜTTIG, Kolloid-Z. **94** (1941) 137.

man sich damals eigentlich klar machen sollen, daß die Vorfragen zu dieser Arbeit nicht nur auf dem Gebiete der intermetallischen Verbindungen, sondern auch sonst nur höchst unvollkommen beantwortet waren, wie dies soeben auseinandergesetzt wurde. Denn es ist ja trivial: Wenn wir Affinitätsmessungen ausführen wollen, müssen wir zunächst mit der qualitativen und quantitativen Analyse fertig sein, d. h. wissen, ob die fraglichen Stoffe überhaupt Verbindungen eingehen, gegebenenfalls welche und ob deren Zusammensetzungen konstant sind oder nicht. Aber beispielsweise war für die Verbindungsfähigkeit des Phosphors mit Germanium, Tantal und Silicium die qualitative Frage noch nicht einmal gestellt oder sicher entschieden, und noch heute wissen wir nicht, ob Kohlenstoff mit Phosphor reagiert. Welche Verbindungen sich bilden, war und ist zum Teil noch jetzt selbst in der Oxydchemie keineswegs überall sicher bekannt, ganz zu schweigen von den schwereren Chalkogeniden und den Verbindungen mit Arsen und Antimon. Glücklicherweise erlaubt ein Verfahren der Verwandtschaftsmessung, die Tensionsanalyse, ein Absuchen des Systems nach Verbindungen zugleich mit einer Affinitätsbegutachtung. Dies wurde bevorzugt benutzt, nachdem an einem technisch leicht zu handhabenden Beispiel, den Salzammoniakaten, Erfahrungen gesammelt waren. Es versagt, wenn ein heterogenes Gleichgewichtssystem mit Gasphase und festen Bodenkörpern nicht herstellbar ist, und das ist häufig der Fall. Das zweite Verfahren zum Aufsuchen bestimmter Verbindungen, die thermische Analyse, ist dann leistungsfähiger, versagt dafür bei leicht vergasbaren Partnern; und erst in allerjüngster Zeit finden sich Ansätze, Ergebnisse der thermischen Analyse auch energetisch auszuwerten. Das dritte Verfahren, die röntgenographische Untersuchung, liefert, auch wenn der Anspruch auf Strukturaufklärung keineswegs gestellt ist, gewissermaßen optisch qualitativ den Nachweis des Vorliegens einer Verbindung und bei entsprechender Eingabelung auch deren Zusammensetzung; es vermag keine energetischen Aussagen zu machen, wohl aber, sofern eine Strukturaufklärung vorliegt, solche über die Koordination. Wir haben alle drei Verfahren benutzt und sie tunlichst durch calorimetrische Messungen ergänzt, vornehmlich bei den thermoanalytisch aufgeklärten Legierungssystemen. Nach dem Gesagten erscheint es begreiflich, daß das Ergebnis dieser „Verwandtschaftslehre" viel mehr die qualitativen und quantitativen Vorfragen, d. h. die Stöchiometrie angeht, als die eigentliche Energetik.

Im nachfolgenden soll ein Extrakt aus dem Fördergut gegeben werden, das die Verwandtschaft von Schwefel und von Phosphor zu Metallen betrifft. Hinsichtlich der Abgrenzung der behandelten Stoffe ist dabei zu betonen, daß nur solche berücksichtigt sind, die bei bestimmten Bedingungen von Druck und Temperatur im Gleichgewichte mit den Partnern erfaßbar waren, wie das im Sinne der Gesamtfragestellung liegt; nicht aber instabile Verbindungen, wie sie etwa im Energiegefälle einer stofflichen Abwandlungsfolge komplizierter Ausgangsmaterialien auftreten können. So wird beispielsweise nicht Fe_2S_3 registriert, das zwar herstellbar ist, im Zustandsdiagramme aber keinen Platz hat; auch nicht MoS_3, das als Zersetzungsprodukt von Thiomolybdat zwar von der angegebenen Zusammensetzung entsteht, aber, wie wir uns überzeugten, irreversibel in MoS_2 und Schwefel zerfällt.

In der Nomenklatur bedienen wir uns des Ausdruckes „Verbindung“ im Sinne des einleitend gemachten Definitionsvorschlages, also auch dann, wenn erwiesenermaßen Stoffe endlichen Homogenitätsbereiches vorliegen. Fälle zwischen fast völlig fehlender und überaus weitgehender Mischbarkeit sind uns bei den Sulfiden und Phosphiden tensimetrisch und röntgenographisch entgegengetreten. Für manche Stoffe könnten wir die Grenzen des Homogenitätsbereiches bereits mit leidlicher Sicherheit angeben, für andere nicht. Die im nachstehenden benutzten Formeln betreffen bisweilen nur Zusammensetzungen innerhalb der fraglichen Bereiche. Der von mir gemachte Vorschlag, solche Formulierungen als mittleren Wertes überstrichen zu kennzeichnen, $\overline{A_m B_n}$, ist von der internationalen Nomenklaturkommission empfohlen worden. Gelegentlich wurde diese Schreibweise im folgenden benutzt.

Hinsichtlich der Genauigkeit der folgenden Angaben ist zweierlei zu vermerken: Erstens bedeutete der Umfang des Arbeitsplanes schon von vornherein einen Verzicht auf Erschöpfung aller Einzelheiten eines Systems; und zweitens ist klar, daß die Ergebnisse einer zum Teil über Jahrzehnte sich erstreckenden Arbeitsreihe in ihrer Gleichmäßigkeit und Zuverlässigkeit von den sehr wechselnden Versuchsschwierigkeiten und dem jeweiligen Stande der sich entwickelnden Erfahrung abhängen, und, obwohl oft mit rücksichtsloser Opferwilligkeit der Mitarbeiter sich der Fleiß ins kleinste vertiefte, so darf ein Gesamtüberblick vorerst doch nur Gewicht auf die großen Züge des Ergebnisses und auf starke Effekte legen. Einer hoffentlich

nicht zu fernen Folgezeit soll eine kristische Sichtung der Einzelheiten vorbehalten sein.

Die Sulfide und Phosphide wurden gewählt, weil ihre Wesensart zwischen der der Salze und der intermetallischer Verbindungen steht und somit Vielseitigkeit und Überbrückungsmöglichkeiten zu erhoffen waren. Ferner aber auch aus einem technischen Grunde: Alle Untersuchungswege (Tensionsanalyse, thermische Analyse, Röntgenanalyse, Calorimetrie) sind hier zuständig, während bei den salzartigen oder

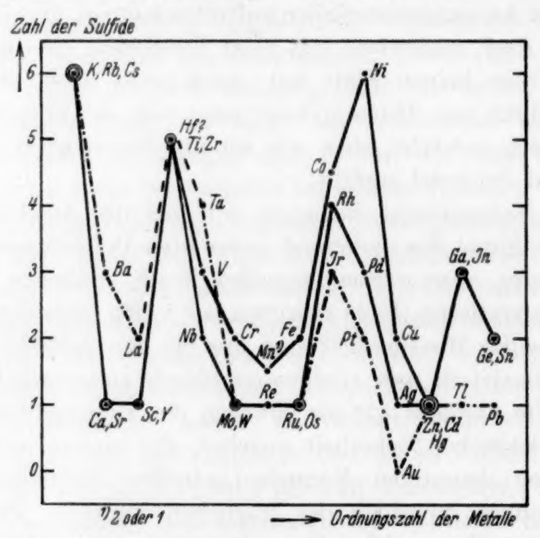


Abb. 1. Häufigkeitsperiodizität der Sulfide.

legierungsartigen Stoffen mehr die eine oder andere Untersuchungsmöglichkeit oder Verfahrensgruppe vorherrscht. Die meisten der im nachfolgenden berücksichtigten Systeme sind im Arbeitsbereiche des Berichterstatters oder der ihm unmittelbar nahestehenden Fachgenossen untersucht worden. Hierüber gibt das Literaturverzeichnis am Schlusse der Abhandlung eine indessen keineswegs erschöpfende Auskunft. Über einige, hier bereits benutzte Ergebnisse ist bisher noch nicht im einzelnen veröffentlicht worden; diese unpublizierten Angaben betreffen die Systeme: *Th*|*S* (Strotzer), *Mo*|*S* (Köcher); *V*|*P*, *Nb*|*P* (Zumbusch, Wiechmann, Reinecke); *Cr*|*P*, *Mo*|*P*, *W*|*P* (Faller).

§ 1. Die Periodizität der Anzahl der Verbindungen. Nächst der qualitativen Frage, ob überhaupt zwei Elemente Ver-

bindungen eingehen, ist die primitivste die nach der Anzahl der Verbindungen. Für die Sulfide der meisten Metalle ist diese Frage in Abb. 1, für die meisten untersuchten Phosphide in Abb. 2 beantwortet. Diese Abbildungen sind nach den Tabellen 1 und 2 gezeichnet, in denen sich die Formeln der stabilen Verbindungen finden. Auf der Horizontalen sind in gleichen Abständen die Metalle der drei langen Perioden genannt, auf der Senkrechten die Zahl der Sulfide bzw. Phosphide, die diese Metalle bilden[1]). Man erhält so eine Statistik, wie sie bisher in der Chemie nicht üblich war; ihr Ergebnis ist neuartig: die Anzahl der Verbindungen ist in dem hier betrachteten Bereiche eine periodische Funktion der Gruppennummer des Systems, derart, daß jede lange Periode des Systems nochmals periodisch unterteilt wird. Betrachtet man zunächst die Sulfide der Kaliumperiode, so beginnt die Häufigkeitskurve mit dem Höchstwerte 6, fällt auf 1, steigt bis 5, sinkt auf 1 bis 2, erreicht ein Maximum bei 6 und fällt schließlich zu kleinen Werten, bis im Gebiete der salzartigen Verbindungen ein neues Maximum auftritt. Die Maxima liegen in Gruppe I, IV und VIII des periodischen Systems. Es mag sein, daß die vorliegende Zeichnung durch eine erweiterte Erfahrung noch hier und da eine gewisse Retouche erhält; das Hauptergebnis ist aber gesichert. Dies beweisen die Häufigkeitskurven für die Sulfide der Rubidium- und Caesium-Periode; die letztere ist in der Abbildung strichpunktiert gezeichnet; noch unbekannte Teile (Hafniumsulfide) sind gestrichelt. Die Kurve der Rubidium-Periode fällt zunächst mit der der Kalium-

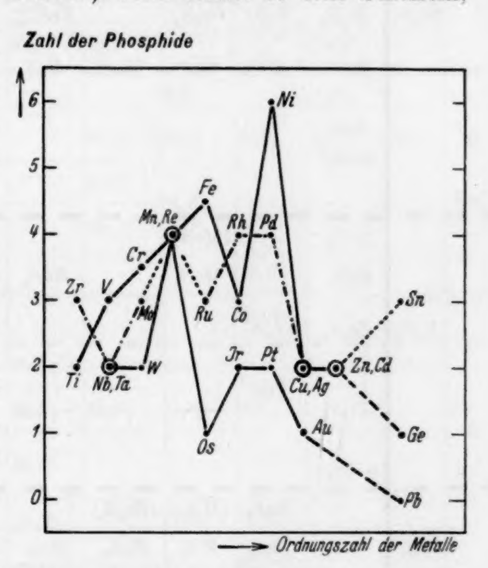


Abb. 2. Häufigkeitsperiodizität der Phosphide.

[1]) In einigen seltenen Fällen, wo über die Zahlen der stabilen Verbindungen noch Zweifel bestehen könnten, finden sich gebrochene Zahlen, so bei *Mn* | *S* 1·5 und bei *Cr* | *P* 3·5.

Tabelle 1. Stabile Sulfide.

n	*m*												
2			SiS_2										
1·5		Al_2S_3											
1			SiS										
>2			TiS_3	VS_4									
2			$\overline{TiS_2}$			(MnS_2)	FeS_2	CoS_2	NiS_2				GeS_2
1·5		Sc_2S_3	$\overline{Ti_2S_3}$	$\overline{V_2S_3}$	$\overline{Cr_2S_3}$		$\overline{FeS_{1.09}^{1.15}}$	Co_3S_4	$(Fe, Ni)_3S_4$			Ga_2S_3	
1			TiS	$\overline{VS}$	$\overline{CrS}$	MnS	$\overline{FeS}$	$\overline{CoS}$ Co_9S_8	$\overline{NiS}$ $(Ni, Fe)_9S_8$	CuS	ZnS	GaS	GeS
	2		Sub-sulfid					$\overline{Co_4S_3}$	Ni_6S_5 $\sim Ni_4S_3$ Ni_3S_2	Cu_2S		Ga_2S	
	>2												
>2			ZrS_3		(MoS_3)			Rh_2S_5					
2			ZrS_2		MoS_2		RuS_2		PdS_2				SnS_2
1·5		Y_2S_3	Zr_2S_3	$\overline{Nb_2S_3}$				Rh_2S_3 Rh_3S_4				In_2S_3	
1			Zr_4S_3	$\overline{NbS}$				Rh_9S_8	PdS		CdS	InS	SnS
	2									Ag_2S		In_2S	
	>2		$\sim Zr_3S$						Pd_4S				
>2				TaS_3	(WS_3)	(Re_2S_7)		Ir_3S_8					
2		LaS_2		TaS_2	WS_2	ReS_2	OsS_2	IrS_2	PtS_2				
1·5		La_2S_3		Zwei Sub-sul-fide				Ir_2S_3					
1									PtS		HgS	?	PbS
	2											Tl_2S	
>2			Th_3S_7		US_3								
2			ThS_2		US_2								
1·5			Th_2S_3?		U_2S_3								
1			„ThS"		U_4S_3								
	2												

Periode bis *Zr* zusammen, verläuft dann aber tiefer, bis sie sich von *Cd* ab wieder mit der ersten vereinigt. Die Häufigkeitskurve für die Caesium-Periode verläuft bis zum Wolfram oberhalb der Kurve der Kalium-Periode, von *Os* bis *Au* unterhalb derselben. Die Maxima

Tabelle 2. Stabile Phosphide.

n	m												
	1	AlP	SiP										
3						MnP_3		CoP_3	NiP_3				
2				VP_2	CrP_2[1]		$FeP_{2·57}$ FeP_2		NiP_2	CuP_2	ZnP_2		
	1		$TiP_{0·92}$	VP	CrP	MnP	FeP	CoP				GaP	GeP
	2		$\sim Ti_2P$	V_2P[1]	Cr_2P[2]	Mn_2P	Fe_2P	Co_2P	Ni_6P_5 Ni_2P Ni_7P_3?		Zn_3P_2		
	3				Cr_3P	Mn_3P	Fe_3P		Ni_5P_2 Ni_3P	Cu_3P			
3								RhP_3		AgP_3			SnP_3
2			ZrP_2	NbP_2	MoP_2		RuP_2	RhP_2	PdP_2	AgP_2	CdP_2		Sn_3P_4
	1		ZrP	NbP	MoP		RuP	Rh_5P_4			Cd_3P_2		Sn_4P_3
	2						Ru_2P	Rh_2P					
	3		Zr_3P		Mo_3P				Pd_5P_2 Pd_3P				
	>3								Pd_5P				
3						ReP_3							
2				TaP_2	WP_2	ReP_2	OsP_2	IrP_2	PtP_2				
	1	LaP- NdP		TaP	WP	ReP				Au_2P_3			
	2					Re_2P		Ir_2P					
	3								$Pt_{20}P_7$				
	>3				(W_4P)								
2					UP_2								
	1		Th_3P_4 „ThP"		U_3P_4 UP								

liegen in denselben Gruppen; nur sind in Gruppe VIII die Höchstwerte bei *Rh* und *Ir* gegen den Höchstwert der Kalium-Periode, der bei *Ni* liegt, um eine Ordnungszahl nach links verschoben. Eine unabhängige Bestätigung der Gesetzmäßigkeit der Häufigkeitsperiodizität findet sich bei den Phosphiden. Zwar mußte hier in Ermanglung systematischer Untersuchungen auf die Elemente der Gruppe I bis III verzichtet werden; es bleibt als charakteristisch das Maximum in

[1]) Vorläufige Beobachtung. [2]) Nur in Mischkristallen.

Gruppe VIII. Dieses Maximum ist in der Kalium-Periode durch einen Einschnitt bei Kobalt unterteilt. In der Caesium-Periode findet sich der *Fe*-Höchstwert nach links zu *Re* verschoben und das *Co*-Minimum ebenfalls nach links zum *Os*. Die Rubidium-Periode (hier strichpunktiert gezeichnet) mittelt im allgemeinen, wie in der Sulfidchemie; der Verlauf *Ru*, *Rh*, *Pd*, *Ag* geht symbat dem von *Os*, *Ir*, *Pt*, *Au*; aber die Höchstwerte sind gegen das *Ni*-Maximum wieder nach links verschoben. Über ein dem *Fe*- bzw. *Re*-Maximum entsprechenden Höchstwert läßt sich nichts sagen, weil uns das Element 43 fehlt. Wie auf dem Sulfid-Bild sinken die Lagen der Kurven in Gruppe VI bis Gruppe Ib mit wachsender Periodenzahl.

Auf unseren Häufigkeitskurven prägt sich die Reihenfolge: Unedelmetalle, Halbmetalle, Edelmetalle, Unedelmetall geometrisch aus. Auch andere atomphysikalische Grundlagen finden in den großen Zügen des Bildes ihre Auswirkung: Jede große Periode ist in ihrem absinkenden Verlauf zuvörderst durch die Erhebung unterteilt, die durch das Auftreten der Übergangselemente bedingt ist. Aber die Reihe der Übergangselemente selbst erfährt überall noch eine Unterteilung durch die Tiefpunkte in Gruppe VI bis VII, offenbar infolge eines mehr oder weniger vollkommenen Halbabschlusses der *d*-Elektronenschale.

Als ich vor nun schon geraumer Zeit TAMMANN von der Vielheit der Nickelsulfide und -phosphide erzählte, sagte er ,,Das ist beim Nickel immer so". Wie man sieht, ordnet sich der Fall nun systematisch ein, und auch manche andere isolierte Erfahrung, wie die, daß es bisher noch nicht möglich war, stabile Sulfide des Goldes oder stabile Phosphide des Bleies zu erhalten. Gewiß haftet unserer Statistik insofern der Charakter des Zufälligen an, als sie nicht berücksichtigt, ob nicht unter Existenzbedingungen des Druckes und der Temperatur, wie etwa im Erdinneren oder im außerirdischen Raume eine ganz andere Zahl von Verbindungsmöglichkeiten auftritt. Aber vorerst wäre es schon schön, wenn nur das Vorliegende alles gedeutet würde. Man könnte dazu so vorgehen, daß man die Chemie der Salze, der Oxyde und Nitride einerseits, die der schwereren Chalkogenide und die der intermetallischen Verbindungen andererseits in Vergleich stellte. Aber eine solche Statistik ist zum Teil erst im Werden. Bei den, wie es scheint, sehr ausgiebig abgesuchten Fluoriden, als den klassischen Vertretern der Salze, findet sich keine vergleichbare Periodizität der Stoffanzahl.

§ 2. Bei den Sulfiden der Gruppe I bedeuten die Höchstwerte, daß zahlreiche Verbindungen die Maximalelektrovalenzzahl überschreiten; es bilden sich Polyverbindungen. Die Maxima in Gruppe IV und VIII bedeuten, daß viele Verbindungen die Maximalelektrovalenzzahl unterschreiten; es entstehen Subverbindungen. In Gruppe II und III ist die Entstehung von Polyverbindungen, abgesehen von der Caesium-Periode nicht ausgeprägt; ebensowenig die Entstehung von Subverbindungen in Gruppe VI und VII; beides kommt in den betreffenden Tälern der Kurven zum Ausdrucke. Die Einzelheiten übersieht man in Tabelle 1: Links am Rande steht oberhalb der Ziffer 1 (AB-Verbindung) die Valenzzahl n der AB_n-Verbindungen, unterhalb der Ziffer 1 die Valenzzahl m der A_mB-Verbindungen. Die Plätze für schwefelärmere Verbindungen bleiben bei *V*, *Nb*, *Cr*, *Mo*, *W*, *Mn*, *Re* frei; aber sie sind bei *Ti*, *Zr*, einerseits, beim *Co*, *Ni*, *Rh* und *Pd* andererseits besetzt.

Die Zahl bzw. die Beständigkeit der Polysulfide nimmt in der linken Hälfte des periodischen Systems mit wachsender Periodennummer zu, ist also in der Caesium-Periode am größten. Dies veranlaßte uns schon vor nahezu 40 Jahren, den Caesiumpolysulfiden Aufmerksamkeit zu schenken; wir fanden weiterhin Polysulfide einiger Lanthaniden und sogar das Tantal ist, wie wir jetzt sehen, gegenüber dem Niob und Vanadium durch das schwefelreiche TaS_3 ausgezeichnet. Den Ausdruck findet dieses Vermögen der Caesium-Periode zur Polysulfidbildung in der Lage der strichpunktierten Kurve auf Abb. 1; recht neugierig könnte man auf das Verhalten des Hafniums sein. Beim ThS_2 ist eine gewisse Polysulfidbildung erwiesen.

In der rechten Hälfte des periodischen Systems liegen, wie wir sahen, die Häufigkeitskurven im allgemeinen um so tiefer, je höher die Periodenziffer ist, und zwar sowohl bei den Sulfiden wie bei den Phosphiden. Nun gibt es auch hier Polyverbindungen, z. B. kann man die Pyrite dazu zählen. Die relative Verbindungsarmut muß also mit dem Fehlen metalloidarmer Subverbindungen zusammenhängen. All dies erfordert ein Eingehen auf die Valenzzahlen.

§ 3. Die Valenzzahlen. Nach dem ursprünglichen Schema des periodischen Systems entsprechen vertikalhomologen Elementen gleiche Verbindungstypen. Nun ist allerdings die Anordnung der äußeren Elektronen der Normalatome in den Homologen des Vanadiums, Chroms, Eisens, Kobalts und Nickels keineswegs ganz die gleiche. In der präparativen Wirklichkeit findet sich fast überall eine

große Mannigfaltigkeit, in der man, wie ich gelegentlich in Vorträgen und Notizen ausführte[1]), indessen gewisse Regeln finden kann: „Von homologen Elementen der Hauptgruppen und Übergangsreihen sind die leichteren durch die Beständigkeit niederer, die schwereren durch die Beständigkeit höherer Verbindungen ausgezeichnet. Bei den Elementen der ersten Nebengruppen ist es vielfach umgekehrt“. Auffällige Beispiele sehr verschiedener Wesensart sind die Fluorverbindungen der Halogene, die der Eisengruppe und die Merkuride[2]) der Alkalimetalle:

—	—	—	F_2
—	—	ClF_3	ClF
—	BrF_5	BrF_3	BrF
IF_7	IF_5	—	—

—	—	—	—	FeF_3	FeF_2
—	—	RuF_5	—	—	—
OsF_8	OsF_6	—	OsF_4	—	—

—	—	—	—	$LiHg$
—	—	—	$NaHg_2$	—
—	—	—	KHg_2	—
—	—	Rb_2Hg_7	$RbHg_2$	—
$CsHg_6$	$CsHg_4$	—	$CsHg_2$	—

In unserer Sulfidchemie finden sich zahlreiche Beispiele für die Gültigkeit der Regel, unter anderem folgende:

—	Cr_2S_3	CrS
MoS_2	—	—
WS_2	—	—

—	(MnS_2)	MnS
(Re_2S_7)	ReS_2	—

FeS_2	FeS
RuS_2	—
OsS_2	—

—	—	CoS_2	—	CoS	Co_9S_8	(Co_4S_3)
—	Rh_2S_5	—	Rh_2S_3	—	Rh_9S_8	—
Ir_3S_8	—	IrS_2	Ir_2S_3	—	—	—

NiS_2	Ni_3S_4	NiS	$(Ni, Fe)_9S_8$	Ni_6S_5	Ni_4S_3	Ni_3S_2	—
PdS_2	—	PdS	—	—	—	—	Pd_4S
PtS_2	—	PtS	—	—	—	—	—

Die Norm ist in der Tat, daß bei den Eisenelementen bevorzugt niedere Sulfide auftreten, in der Ruthenium- und Osmium-Reihe

[1]) Z. B. Z. angew. Ch. **46** (1933) 224. Eine ausführliche Abhandlung über diesen Gegenstand fehlt bisher. [2]) Näheres vgl. W. Biltz, Fr. Weibke und H. Eggers, Z. anorg. allg. Chem. **219** (1934) 127. Hier im Texte sind der Kürze halber nur die durch Maxima gekennzeichneten Mercuride genannt.

höhere, während niedere fehlen. Freilich äußert sich die Individualität eines Elementes hier auch bisweilen entgegen der Regel, wie in dem niedersten Palladiumsulfid und beim Vanadium, wo man höhere Sulfide nicht erwarten sollte, in Wirklichkeit aber das seltsame VS_4, der auch als Mineral bekannte Stoff, auftritt. Zutreffende Beispiele finden sich ferner bei den Phosphiden:

VP_2	VP	V_2P
NbP_2	NbP	—
TaP_2	TaP	—

CrP_2	CrP	Cr_3P
MoP_2	MoP	Mo_2P
WP_2	WP	—

FeP_2	FeP	Fe_2P	Fe_3P
RuP_2	RuP	Ru_2P	—
OsP_2	—	—	—

MnP_3	—	MnP	Mn_2P	Mn_3P
ReP_3	ReP_2	ReP	Re_2P	—

Das Fehlen der niederen Verbindungen in den höheren Perioden ist überall auffällig und somit erweist sich unser Ergebnis der Häufigkeitskurven als im Einklange mit der bereits bekannten Valenzzahlregel.

§ 4. Zum Verständnis des Auftretens bzw. Fehlens von Poly- und Subverbindungen können nur Vorschläge beigebracht werden, wie sie sich bereits in einer Abhandlung zur chemischen Mechanik der Reaktionen fester Stoffe[1]) als möglich und für manche Fälle als der Wirklichkeit entsprechend ergaben. Hiernach hat man sich energetisch vorzustellen, daß beispielsweise bei der Anlagerung von Halogen an ein Halogenid maßgeblich die Differenz zwischen der aufzuwendenden Aufweitungsarbeit des einfachen Salzes und der gewonnenen Anlagerungsarbeit bei Addition des Halogens ist. Die gegen die Gitterenergien zu leistenden Aufweitungsarbeiten sinken von *Li* zu *Cs* und von *Cl* zu *J*; mithin ist *CsJ* mit der kleinsten Gitterenergie das zur Aufnahme von Halogen befähigtste Salz der Reihe. Entsprechendes wurde in der zitierten Abhandlung für die Polysulfide salzartiger Schwefelverbindungen entwickelt.

Zur Erläuterung der Existenzmöglichkeit von niederen Verbindungen wollen wir als maßgebend für ihr stabiles Bestehen den Unterschied der Bildungswärmen der niederen Verbindung und der höheren Verbindung betrachten. Es sei:

$$2M + S_2 \text{ gasf.} = 2MS + Q_1$$

$$M + S_2 \text{ gasf.} = MS_2 + Q_2$$

und somit: $$2MS = M + MS_2 + Q_2 - Q_1.$$

[1]) W. Biltz, Naturwiss. **13** (1925) 500.

Für $Q_2 > Q_1$ ist die Reaktionswärme einer Disproportionierung von Monosulfid in Metall und Disulfid positiv, der Vorgang wird demnach beim Einstellen eines tensionsanalytischen Gleichgewichtes erfolgen, ein Monosulfid wird nicht auftreten. Diese energetische Betrachtung würde das Fehlen eines stabilen *OsS* oder *RuS* erklären. Für Platin gelten dagegen:

$$2Pt + S_2 \text{ gasf.} = 2PtS + 64 \text{ kcal}$$
$$Pt + S_2 \text{ gasf.} = PtS_2 + 52 \text{ kcal}$$

demnach:
$$2PtS = Pt + PtS_2 - 12 \text{ kcal.}$$

Eine Aufspaltung von Platinmonosulfid in Metall und Disulfid erfolgt demnach nicht; *PtS* tritt als stabiler Stoff im Zustandsdiagramm auf.

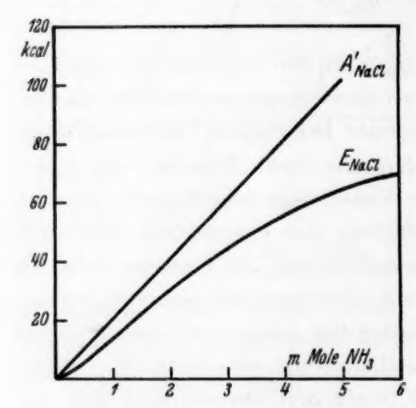


Abb. 3. System $NaCl \mid NH_3$. Aufweitungsarbeit E und Anlagerungsarbeit A' als Funktionen der NH_3-Menge. $A' - E = Q$. Beispiel für den Fall, daß nur ein höheres Ammoniakat ($NaCl \cdot 5NH_3$) existenzfähig ist.

Nun sind die Q-Werte im Sinne unseres Ansatzes bestimmt durch

$$Q = A' - E,$$

worin A' die Anlagerungsarbeit, E die Aufweitungsarbeit bedeuten. Für den uns interessierenden Fall der niederen Verbindungen ist die Analyse des obigen Ausdruckes am Beispiele der Natriumchloridammoniakate durchgeführt worden. Eine entsprechende schematische Figur[1]) sei hier wiedergegeben. Natriumchlorid bildet nur ein einziges Ammoniakat, und zwar das Pentammin; alle niederen Ammoniakate fehlen. Auf der Figur bedeutet für den Abszissenwert $5NH_3$ der entsprechende Punkt der E-Kurve die aufzuwendende Aufweitungsenergie, der der A'-Kurve die gewonnene Arbeit, die Differenz beider Werte Q. Dem Verlaufe beider Kurven nach niederen NH_3-Molzahlen entnimmt man, daß die besagte Differenz pro Mol NH_3 stets kleiner ist, als die für das Pentammin. Im Abbaue können somit niedere Ammoniakate nicht auftreten.

Zur Durchführung einer entsprechenden Näherungsrechnung für die Addition von Schwefel oder Phosphor an Metall braucht man bei

[1]) W. Biltz, Naturwiss. **13** (1925) 502.

der E-Kurve die Volumänderungen bei der Reaktion, die im allgemeinen bekannt sind, und die Gitterenergie des Metalls. Man könnte als Maß für diese die Sublimationswärme einführen und findet Kurvenbilder, die aber über das besprochene Beispiel $NaCl \mid NH_3$ hinaus keine andere als schematische Bedeutung haben. Beachtenswert sind in diesem Zusammenhange die extrem hohen Sublimationswärmen von Wolfram und wohl auch von Osmium. Es ist aber noch ein weiter Weg, zwischen diesen und der Nichtexistenz von Subverbindungen beider Metalle den Anschluß herzustellen. Ganz allgemein wäre auch die Variation der Anlagerungsarbeit zu berücksichtigen und damit eine weitere Individualität der Metalle.

§ 5. Zur Problematik der Bindungsarten. A. Wir wollen zunächst unsere Phosphide nach Aussehen und Formel betrachten. Die Phosphide von Gruppe IV bis Gruppe Ib der Tabelle 2 sind schwarz bzw. unter Umständen bei höherem Metallgehalte grau bzw. metallisch; bisweilen, wie bei Ir_2P, PtP_2 und ReP_3, beobachtete man ein Blauschwarz. Zum Teil mögen diese Farbunterschiede mit dem Verteilungsgrade der Präparate zusammenhängen. Helle, nicht metallische Diphosphide treten erst bei Zn und Cd auf und auch GaP ist orange. Rehbraun erscheint SiP und rötlichgrau Th_3P_4. Aber in der IV. Gruppe bei GeP findet sich wieder ein dunkleres Aussehen. Die Beurteilung nach der Farbe deckt sich oft mit der nach der Formel. Nach Elektrovalenzzahlen zusammengesetzt ist Zn_3P_2, Cd_3P_2[1]) und GaP, aber nicht GeP und höchstens zum Teil die Reihe der Zinnphosphide. Elektrovalenzzahlen entspricht ferner AlP und die Reihe der Phosphide der seltenen Erdmetalle. Uranphosphide lassen sich sämtlich nach Elektrovalenzzahlen schreiben:

$U^{VI}P_2^{III}$

$U_3^{IV}P_4^{III} \longleftrightarrow Th_3^{IV}P_4^{III}$ kubisch, Sondertyp

$U^{III}P^{III} \longleftrightarrow$ „ThP"[2]) kubisch, $NaCl$-Typ.

Der mit $\longleftrightarrow$ ausgedrückte Isomorphismus der korrespondierenden Stoffe gibt zudem den engen Zusammenhang der Thorium/Uran-Gruppe.

Das Ergebnis erscheint sehr einfach: Elektrovalenzzahlen bzw. nichtmetallisches Aussehen findet sich bei den Phosphiden der basischen Metalle in Gruppe IIb, in Gruppe III

[1]) ZnP_2 und CdP_2 ist wahrscheinlich zu lesen als $Zn_3P_2 \cdot P_4$ und $Cd_3P_2 \cdot P_4$; die Stoffe sind orange bis braunrot. [2]) Lückengitter.

und IIIb und in der Thorium-Periode. Das rehbraune *SiP* bedeutet einen Sonderfall, in dem weder von metallischer noch von salzartiger Bindung die Rede sein dürfte.

Die Frage ist, ob sich aus den Formeln der metallisch aussehenden Phosphide etwas über die Bindungsart ablesen läßt. In der allgemeinen Formel $A_m B_n$ variiert m sowohl wie n zwischen 1 und 3. Die Statistik gibt folgendes über die Häufigkeit der Indices:

	AB_3	AB_2	AB	A_2B	A_3B
Zahl der Fälle	8	18	14	11	8

Das sieht eher aus wie ein Trefferbild mit Bevorzugung der kleineren ganzen Zahlen, als wie ein Beleg für Metallelektrovalenzzahlen gegenüber P^{III}. Natürlich könnte man rechnerisch z. B. den A_3P-Typ als Phosphid monovalenter Metalle ansehen oder den AP-Typ als Phosphid dreiwertiger Metalle; aber diese Phosphide sind sicherlich legierungs- und nicht salzartig. Dazu kommt, wie in der Chemie der intermetallischen Verbindungen, eine ganze Reihe von Stoffen komplizierter Formulierung: Ni_6P_5, Ni_5P_2, Rh_5P_4, Pd_5P_2, Pd_5P, $Pt_{20}P_7$ und wahrscheinlich würde sich diese bei genauerer Festlegung der Homogenitätsbereiche der übrigen Verbindungen noch vermehren. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß auch die Formeln der hier in Rede stehenden dunklen Phosphide auf eine metallische bzw. halbmetallische Bindungsart schließen lassen.

B. Bei den Sulfiden ist der Sachverhalt sowohl nach Farben, wie nach Formeln beurteilt ein etwas anderer, derart, daß der Bereich der metallähnlichen Verbindungen zugunsten der salzartigen verkleinert ist. Die Sulfide der Gruppe III sind sämtlich hell. Sehr charakteristisch ist ferner das Auftreten nichtmetallischer Sulfide in Gruppe IV, und zwar finden sich begreiflicherweise die helleren Sulfide jeweils bei höheren Schwefelgehalten, also bei dem leuchtend orangeroten ZrS_3, bei ZrS_2 (lilabraun), Th_3S_7 (gelbrot) und ThS_2 (dunkellila). In Abb. 1 geht also dieser Bereich bis zum ersten Maximum und sämtliche Sulfide vom letzten Minimum (Gruppe IIb) an sind wieder farbig, abgesehen von den schwefelärmsten und den Sulfiden der Caesium-Periode (Tl_2S und PbS). Selbst in Gruppe VIII findet sich ein nicht rein schwarzes Sulfid, nämlich das schwefelreichste: Ir_3S_8 von braunschwarzer Farbe. Schließlich haben wir die Unterbrechung der schwarzen bzw. metalli-

schen Reihe der Kalium-Periode beim MnS_2 und besonders bei MnS. Diese Sonderstellung des Manganosulfides ist bereits atomphysikalisch und phänomenologisch ausführlich in der „Raumchemie der festen Stoffe“[1]) erörtert worden. Zur besseren Übersicht über die Formeltypen sind in Tabelle 1 von der Kalium- bis zur Caesium-Periode die Elemente der Gruppen IV bis VIII gemeinsam umrahmt. Außerhalb der Umrahmung finden sich Sulfide, deren Zusammensetzung auf Elektrovalenzzahlen als Stamm zurückgehen; so oberhalb der Umrahmung bei Si, links der Umrahmung bei sämtlichen Sulfiden der unedlen Metalle, unterhalb der Umrahmung beim Thorium und Uran: ThS_2; $U^{VI}S_3$, $U^{IV}S_2$, $U_2^{III}S_3$; bei U_4S_3 liegt ein kochsalzähnlicher Typ vor; beim ThS ein Lückengitter. Bei den Stoffen, auch den halbmetallischen der Ib-Gruppe kann hinsichtlich der Elektrovalenzzahlen schwerlich ein Zweifel bestehen. Aber auch innerhalb der Umrahmung sieht die Statistik etwas anders aus, als bei den Phosphiden:

	AB_2	A_2B_3	AB	$A_{>1}B$
Zahl der Fälle:	15	7	10 bis 11	11 Varia.

Die Subverbindungen $A_{>1}B$ sind zweifellos auch den Formeln nach (z. B. Co_9S_8, Ni_6S_5, Ni_3S_2, Zr_3S, Pd_4S) zu den legierungsartigen zu rechnen. Bei den AB-Typen der Manganidenreihe, bei PdS und PtS geht dies schwerlich ohne weiteres an. Sehr bemerkenswert ist das Auftreten der Sesquisulfide; sie finden sich in Gruppe IV und V und bei Rh/Ir (Ti_2S_3, Zr_2S_3; V_2S_3[2]), Nb_2S_3[1]), Rh_2S_3, Ir_2S_3); sonst aber nicht; denn Cr_2S_3 ist nach Haraldsen richtiger als Subtraktionsgitter $Cr_{1-1/3}S$, d. h. als Monosulfidderivat ($NiAs$-Typ) aufzufassen. Eine Übersicht über die AB_2-Typen findet sich im folgenden Paragraphen.

§ 6. Einiges über die Gitterstrukturen. Wo in den folgenden Zusammenstellungen Strukturaufklärungen[3]) vorliegen, sind die Formeln umrahmt. Es wurden aber auch die Debye-Bilder sämtlicher

[1]) W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe. Leipzig: L. Voß 1934. S. 137ff.
[2]) Dies sind Grenzformeln weiter Homogenitätsbereiche. Vgl. dazu die Originalarbeiten. [3]) Wir haben zwar die präparative Arbeit durch Röntgenaufnahmen aller Verbindungen und im allgemeinen auch sämtlicher Zwischenpräparate dauernd kontrolliert; aber nicht sehr zahlreiche Strukturaufklärungen sind beigebracht. Die meisten der im nachfolgenden zitierten stammen aus der Literatur, und zwar bei den Sulfiden vornehmlich von folgenden Autoren: de Jong und Willems, Alsén, Oftedal, Bannister, van Arkel; bei den Phosphiden vornehmlich von: Nowotny, v. Stackelberg, Fylking, Steenberg, Hägg.

Stoffe verglichen, die zunächst keine Deutung erfahren haben, um festzustellen, ob besonders auffällige Ähnlichkeiten vorliegen oder nicht. Viele Bilder z. B. bei den höheren Phosphiden sind so linienreich, daß bis auf weiteres ein solches Verfahren genügen muß. Eine Bildgleichheit oder Ähnlichkeit weist auf eine Strukturähnlichkeit hin; doch kann dieses primitive Vorgehen andererseits keineswegs beanspruchen, im entgegengesetzten Falle eine Strukturähnlichkeit auszuschließen.

Bei den Sulfiden sind in der Vertikalen bzw. Horizontalen folgende Strukturgleichheiten bzw. Ähnlichkeiten aufgefallen.

Im Vertikalen:

- [CaS], [SrS], [BaS] — $NaCl$-Typ
- [TiS_2], [ZrS_2] — CdJ_2-Typ
- [MoS_2], [WS_2], ReS_2 — Hexag. Schichtengitter
- [FeS_2], [RuS_2], [OsS_2] — Pyrit-Typ
- [CoS_2], Rh_2S_5, Ir_3S_8 — Pyrit- bzw. Pseudopyrit-Typ
- [PdS], [PtS] — Tetragonal kompliziert bzw. einfach
- [ZnS], [CdS], [HgS] — Zinkblende-Typ
- [GeS], [SnS], [PbS] — $NaCl$- bzw. deformierter $NaCl$-Typ

Im Horizontalen:

TiS (?), [VS], [CrS], [FeS], [CoS], [NiS], [$\sim CuS$] ($NiAs$-Typ bzw. verwandter Typ)

[FeS_2], [CoS_2], [NiS_2] (Pyrit-Typ)

[RuS_2], Rh_2S_5 (Pyrit- bzw. Pseudopyrit-Typ)

[ZrS_2], [MoS_2], [SnS_2],
TaS_2, [WS_2], ReS_2, [PtS_2] } (hexag. Schichtengitter meist CdI_2-Typ)

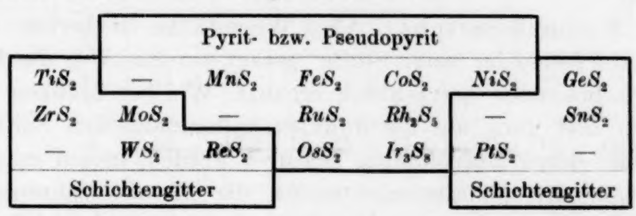
[„ThS"], [U_4S_3]; [EuS] ($NaCl$-Typ bzw. dem $NaCl$-Typ verwandt)

[PtS], [HgS] (Zinkblende bzw. deformiertem Zinkblende-Typ ähnlich)

ThS_2, US_2 (eigener Typ).

Im Vertikalen, wie Horizontalen finden sich zunächst die für Salze kennzeichnenden Strukturen dort, wo schon in § 5 die Abgrenzung vorgenommen war, nämlich bei CaS, ZnS und GeS und ihren Homo-

logen; ferner in der *ThS*-Horizontalen. Bei den halbmetallischen Sulfiden herrschen, wie bekannt, die Schichtengitter und die Pyrittypen vor. Die Abgrenzung beider bei den AB_2-Verbindungen wird in folgender Zusammenstellung deutlich:



		Pyrit- bzw. Pseudopyrit				
TiS_2	—	MnS_2	FeS_2	CoS_2	NiS_2	GeS_2
ZrS_2	MoS_2	—	RuS_2	Rh_3S_5	—	SnS_2
—	WS_2	ReS_2	OsS_2	Ir_3S_8	PtS_2	—
Schichtengitter					Schichtengitter	

Keine Ähnlichkeit ließ sich bisher bei dem PdS_2-Bild auffinden, ebensowenig in der *V*-, *Nb*-, *Ta*-Reihe und bei den A_2B_3-Typen der Übergangselemente; Andeutungen einer solchen bei Rh_2S_3 und Ir_2S_3.

Bei den Phosphiden liegen folgende Ähnlichkeiten bzw. Gleichheiten vor:

Im Vertikalen:

[AlP]	Zinkblende-Typ	TiP	NbP[1])	MoP_2	RuP_2	CoP_3	ZnP_2	Tetragonal
[GaP]		ZrP	TaP[1])	WP_2	OsP_2?	RhP_3?	CdP_2	
			VP_2			RhP_2		
			NbP_2			IrP_2?		
			TaP_2					
						[Rh_2P]	Antifluorit-Typ	
						[Ir_2P]		

Im Horizontalen:

[CrP], [MnP], [FeP], [CoP] (~ *NiAs*-Typ)

Cr_2P?, [Mn_2P], [Fe_2P], [Ni_2P] (hexag. *C* 22-Typ)

[Cr_3P], [Mn_3P], [Fe_3P], [Ni_3P] (tetrag. Fe_3P-Typ)

CoP_3, NiP_3

NbP, *MoP*

Zr_3P, Mo_3P?

[ThP], [UP] (*NaCl*-Typ)

[Th_3P_4], [U_3P_4] (kub. Th_3P_4-Typ).

[1]) Dimorph; die eine Formart ist dem *MoP* ähnlich.

Für Salze spezifische Strukturtypen finden sich im wesentlichen nur in Gruppe III und in der Thorium-Horizontalen. Auffällig ist hier die Individualität der AB_2-Typen; sie weisen bei den Übergangselementen eigentlich nirgends Bildähnlichkeiten auf.

§ 7. Raumchemisches. Alles Wesentliche ist bereits 1934 in der „Raumchemie der festen Stoffe" gesagt worden. Aber das Material ist inzwischen doch beträchtlich ergänzt. Wir beschränken uns im folgenden fast ganz auf die dunklen halbmetallischen Sulfide und Phosphide, deren Molvolumina bewertet werden, indem man durch Subtraktion der Metallatomvolumina die Metalloidinkremente berechnet. Bei den salzartigen Verbindungen wären als Subtrahenden die Ionenvolumina der Metalle zuständig, wobei sich im allgemeinen kein besonderes Problem ergibt, das nicht bereits am a. O. besprochen wäre.

Die Schwefelinkremente finden sich in der Tabelle 3. Im Mittel von 56 Fällen beträgt die Raumbeanspruchung des Schwefels [11·5] cm³; der für halbmetallische Stoffe in der „Raumchemie" vorgeschlagene Wert war [12]. In der Kalium-Periode finden sich Höchstwerte beim Mangan und Minima beim Eisen bzw. Kobalt. Diese Erscheinung ist als Manganidenkontraktion früher ausführlich beschrieben worden. In der Rubidium- und Caesium-Periode ist die Erscheinung nicht oder kaum ausgeprägt. In allen Fällen wachsen die Inkremente beim Übergange von Gruppe VIII zu Gruppe Ib und weiter. Die Thorium- und Uransulfide sind in Tabelle 3 subtraktiv mit den Räumen der Metallatome ausgewertet; das hat nur eine schematische Bedeutung, da man es sicherlich nicht mit rein legierungsartigen Stoffen zu tun hat. Sehr charakteristisch ist die schon früher erörterte, aber nunmehr durch zahlreiche Beispiele belegte Verschiedenheit der Raumbeanspruchung der Disulfide. Die Pyritstruktur ist engräumiger, als die Schichtengitter es sind:

Schwefelinkremente

Schichtengitter	TiS_2	ZrS_2	TaS_2	MoS_2	WS_2	ReS_2	PtS_2	
	12	14	12·5	11	12	12	12	Mittel [12]
Pyrit bzw. Pseudopyrit	FeS_2	CoS_2	NiS_2	RuS_2	OsS_2	Rh_2S_5	Ir_3S_8	
	8·5	9·5	11	9	9	11	11	Mittel [10]

Hauerit (MnS_2) zeigt bei gleicher Auswertung das Schwefelinkrement 13·5; aber der Stoff ist von den echten Pyriten wohl

Tabelle 3. Schwefel-Rauminkremente.

n	m									
		Ti	*V*	*Cr*	*Mn*	*Fe*	*Co*	*Ni*	*Cu*	
> 2		11	14	—	—	—	—	—	—	—
2		12	—	—	13·5	8·5	9·5	11	—	—
1·5		11	11	12	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	11·5	11	11	—	—
1		9	10	12·5	14—19	11	8·5	10	13	—
		—	—	—	—	—	11	—	—	—
	2	—	—	—	—	—	—	—	13	—
	> 2	—	—	—	—	—	—	11	—	—
		Zr	*Nb*	*Mo*		*Ru*	*Rh*	*Pd*	*Ag*	
> 2		12	—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	11	—	—	—
2		14	—	11	—	9	—	13	—	—
1·5		12	11	—	—	—	10	—	—	—
		—	—	—	—	—	11	—	—	—
1		—	11	—	—	—	—	12	—	—
		~ 7	—	—	—	—	10·5	—	—	—
	2	—	—	—	—	—	—	—	14	—
			Ta	*W*	*Re*	*Os*	*Ir*	*Pt*		*Pb*
> 2		—	12·5	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	11	—	—	—
2		—	12·5	12	12	9	11	12	—	—
1·5		—	—	—	—	—	11	—	—	—
			12							
1		—	—	—	—	—	—	13	—	13·5
		Th		*U*						
> 2		11	—	15						
2		10	—	13						
1·5		—	—	13						
1		9	—	16						

recht weitgehend verschieden[1]), obwohl er ihrer Gittergeometrie entspricht.

[1]) Von mineralogischen Gesichtspunkten aus wurde diese Frage im selben Sinne erörtert durch FR. HEGEMANN, Z. Kristallogr. **103** (1941) 168.

Tabelle 4. Phosphor-Rauminkremente.

n	m	*Ti*	*V*	*Cr*	*Mn*	*Fe*	*Co*	*Ni*	*Cu*	*Ge*
3		—	—	—	9	9	10	10	—	—
2		—	8	?	—	8	—	10	11·5	—
1		9	9·5	8	8	7	7·5	9·5	—	12·5
	2	7	?	—	8	7	7	7·5	—	—
	3	—	—	7·5	7·5	6·5	—	7	9	—
		Zr	*Nb*	*Mo*		*Ru*	*Rh*	*Pd*	*Ag*	*Sn*
3		—	—	—	—	—	10	—	14	12
2		8	9[1]	10	—	10	10	10	13	—
1		8	8·5[1]	10	—	(10)	—	—	—	—
										15
	2	—	—	—	—	9	9	—	—	—
	3	7	—	7	—	—	—	9	—	—
		Hf	*Ta*	*W*	*Re*	*Os*	*Ir*	*Pt*	*Au*	
3		—	—	—	10	—	—	—	—	—
2		—	9	9	10	10	10	9·5	—	—
									13	
1		—	8·5	?	9	—	—	—	—	—
	2	—	—	—	8·5	—	9	—	—	—
	3	—	—	—	—	—	—	10	—	—
		Th		*U*						
2		—	—	11·5						
		9·5		12						
1		{10}		15						
		{11}		—						

Die Phosphorinkremente enthält Tabelle 4. Der Mittelwert von 64 Fällen ist [9·5] cm³; die „Raumchemie“ gab [10]. In der Kalium-Periode findet sich ein Minimum bei *Fe* | *Co*; in den übrigen nicht. Auch hier ist überall charakteristisch das Ansteigen der Werte von Gruppe Ib an. In den Vertikalen, also beim Vergleichen phosphorreicher Verbindungen mit phosphorärmeren, ist häufig ein Absinken der Werte zu beobachten. Ein Metallüberschuß bewirkt in diesem

[1]) Nicht gemessen, sondern in Analogie zu *Ta* | *P* angenommen; die Röntgenbilder ließen keinen Unterschied erkennen.

Sinne eine Kompression (vgl. dazu § 8c). Dieser oft regelmäßige Effekt ist beim Thorium und Uran in das Gegenteil verkehrt; das ist bei der Anwendung der subtraktiven Rechnung mit Atomräumen nicht merkwürdig; zuständig ist hier offenbar eher eine Unterteilung nach Ionen, und der eigenartige Gang der Inkremente unserer Tabelle wirkt gleichsam als Indikator dafür, daß jene Atomunterteilung hier nicht richtig ist.

§ 8. Einiges zur Energetik. Sämtliche Sulfide und Phosphide wurden tensionsanalytisch untersucht, wo es möglich war. Aber bei den metalloidärmeren Stoffen war es nur in wenigen Fällen tunlich. Somit sind die Teilbildungswärmen der an Schwefel bzw. Phosphor reicheren Verbindungen im allgemeinen leidlich gut bekannt; aber die Gesamtbildungswärmen nur dort, wo die niederen Stoffe der calorimetrischen Untersuchung zugänglich gemacht wurden. Solche Messungen liegen bei einigen Monosulfiden vor. Aber erst in jüngster Zeit begann dem dringenden Bedarf des Themas nach calorimetrischen Messungen eine von Fr. Weibke an Phosphiden ins Werk gesetzte Untersuchung zu entsprechen, wodurch die Thermochemie der Phosphide von *Fe*, *Co*, *Ni* und *Cu* in gegenseitiger Ergänzung unserer tensionsanalytischen Ergebnisse und der neuen calorimetrischen Messungen nunmehr vervollständigt ist.

Der Tabelle der Gesamtbildungswärmen der Sulfide (Tabelle 5) entnehmen wir folgendes: a) Bei den Disulfiden und den Monosulfiden findet sich überall ein Absinken der Wärmebeträge bis zur Nickel- bzw. Kupfergruppe. Die rechts von der Kupfergruppe stehenden Metalle vereinigen sich aber im allgemeinen unter beträchtlich größerer Wärmeentwicklung mit Schwefel. Der Unterschied zwischen salzartiger Bindung (*MnS*, *ZnS*) und halbmetallischer (*Fe* bis *Cu*) wird hier sehr schroff. Die Bildungswärmen der Monosulfide links von *MnS* sind nicht bekannt, wohl aber ihre Schmelzgebiete. Wie die Zusammenstellung unter Tabelle 5 zeigt, geht die Schmelzbarkeit der Bildungswärme hier symbat; man darf also vielleicht aus den zum Teil sehr hohen Schmelzpunkten von *TiS*, *VS* und *CrS* auf eine hohe Bildungswärme dieser Stoffe schließen. b) In der Vertikalen findet sich ein Absinken der Bildungswärmen homologer Stoffe. Auch hier ist der Effekt deutlich und zum Teil sehr stark, derart, daß bei *HgS* der Effekt a) durch den Effekt b) überkompensiert wird. Es handelt sich um den ausgeprägten Fall der Affinitätsverkleinerung beim Übergange von Unedel zu Edel.

Tabelle 5. Gesamtbildungswärmen einiger Sulfide.

$^1/_2\ M + ^2/_2\ S$ fest $= ^1/_2\ MS_2 + Q_1$ bzw. $M + S$ fest $= MS + Q_2$, d. h. Q stets bezogen auf 1 g-Atom festen Schwefels.

—	MnS_2 23	FeS_2 22	—	NiS_2 13
MoS_2 23	—	RuS_2 21	—	—
WS_2 23	ReS_2 20	OsS_2 15	IrS_2 15	PtS_2 11

Hochschmelzbare Sulfide ←	MnS 45	FeS 23	CoS ~ 20	NiS ~ 17	CuS 12	ZnS 41·5	
				—	—	CdS 35	
				PtS ~ 16	—	HgS 11	PbS 23

Schmelzpunkte.

TiS	VS	CrS	MnS	FeS	CoS	NiS	ZnS
~ 2000°	1800° bis 2000°	~ 1565°	~ 1600°	1200°	1135°	$\gtrsim$ 810°	< 1800° unter Druck

Bei den Phosphiden kann dreierlei erörtert werden. a) Zu einem gewissen Vergleiche der Verwandtschaften der Metalle zum Phosphor kann die Grenze herangezogen werden, bis zu der sich bei der Tensionsanalyse in Quarzgeräten oder präparativ, d. h. bei etwa 1100° bis 1200° ein höheres Phosphid abbauen ließ. Bei *Os*, *Ag* und *Au* ging das bis zum freien Metall; die Verwandtschaft ist also als gering anzusprechen; bei anderen aber nicht, wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt:

Zusammensetzung der Bodenkörper, die beim Phosphorabbau hinterblieben.

TiP	VP	—	MnP	Fe_2P	Co_2P	Ni_2P	Cu_3P
ZrP	NbP	MoP	—	RuP bzw. Ru_2P	Rh_5P_4	Pd_5P_2	Ag
—	TaP	—	Re_2P	Os	Ir_2P/Ir	Schmelze	Au
Th_3P_4	—	U_3P_4					

In der Kalium- und Rubidium-Periode sehen wir ein Absinken von Monophosphiden bis zu dem sehr phosphorarmen Cu_3P oder bis zum

Metall *Ag*. Beim Thorium und Uran bleibt die Abbaumöglichkeit bei der Elektronenvalenzzahl IV stehen. Auch in der Caesium-Periode finden wir ein Absinken, aber wahrscheinlich unterbrochen bei *Ir* und *Pt*. Jedenfalls lassen sich Osmiumphosphid-Präparate leichter entphosphorn als solche von Iridium und Platin. b) Das Zweite betrifft die wenigen Fälle, in denen die Bildungswärmen sämtlicher Phosphidstufen ein und desselben Systems bekannt sind. FR. WEIBKE hat daraufhin bereits die Teilbildungswärmen berechnet. Wir fügen noch das System $Ag | P$ hinzu, beziehen sämtliche Werte auf weißen Phosphor und zeichnen das Ergebnis nach dem alten Schema der „Valenzisobaren"[1]) (Abb. 4), das den Zweck hat, Valenzzahlen mit Energie-

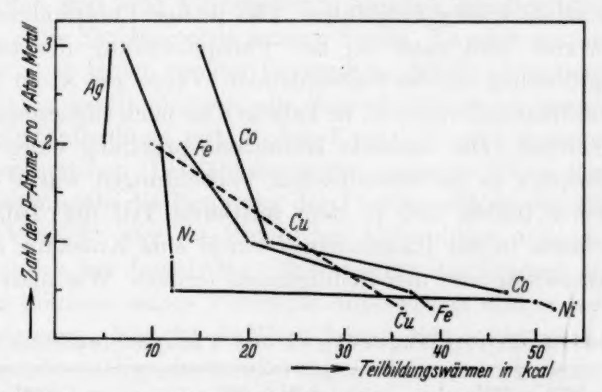


Abb. 4. Zuordnung von Valenzzahlen und Energiegrößen bei Phosphiden[2]).

beträgen zu vergleichen. Früher hatte man dazu die Valenzzahlen mit den Temperaturen zusammengestellt, jenseits deren bei gleichem Vergleichsdruck (daher der Ausdruck „Isobaren") in der Abwandlungsfolgen eines Systems eine niedrigere Valenzzahl auftritt. Die vorliegende Zeichnung vergleicht Valenzzahlen mit Teilbildungswärmen und ähnelt ganz und gar den früheren Kurventafeln, die für

[1]) W. BILTZ, Nachr. Kgl. Ges. Wiss. Göttingen 31. Oktober 1908. Z. physik. Chem. **67** (1909) 561.

[2]) Zahlenmaterial zu Abb. 4; Q in kcal: Bezugsmodifikation weißer Phosphor:

FeP_2	13	CoP_3	15	NiP_3	7	CuP_2	10
FeP	20	CoP	22	NiP_2	11	Cu_3P	36
Fe_2P	37	Co_2P	47	Ni_6P_5	12		
Fe_3P	39			Ni_2P	12	AgP_3	5·7
				Ni_5P_2	50	AgP_2	5·0
				Ni_3P	52		

Oxyde, Hydrate und Ammoniakate erhalten worden sind. Die Linienzüge verlaufen im allgemeinen um so flacher, je höher der betreffende Energiewert ist. Beim System $Ni \mid P$ scheiden sich die höheren Phosphide (kleine Teilbildungswärmen, steiler Verlauf der Linienzüge) besonders deutlich von den niederen (große Teilbildungswärmen, flacher Verlauf). Beim Silber sollte man angesichts seiner geringen Affinität zum Phosphor einen steilen Linienverlauf erwarten; die Gerade ist sogar schwach rückläufig, was offenbar damit im Zusammenhange steht, daß die Bildungswärme kein strenges Maß für die Affinität ist. c) Der dritte Punkt betrifft die Energetik und Raumchemie. Im engeren Bereiche vorliegende Zusammenhänge waren gelegentlich schon früher aufgefallen. Das jetzige Phosphidmaterial ist so ausgewertet, daß man bei der Phosphorierung die zusätzliche Raumvergrößerung mit der freiwerdenden Wärme pro Atom Phosphor (weiße Modifikation) verglich. In Tabelle 6 ist nach sinkenden Wärmewerten geordnet. Die normale Raumbeanspruchung eines Grammatoms Phosphor in halbmetallischen Verbindungen war 9·5 bis 10. Solche Werte finden sich in dem mittleren Teil der Tabelle. Ein starres Schema in der Raumchemie würde eine Konstanz dieses Betrages unabhängig von den Bedingungen fordern. Wie man sieht, ist

Tabelle 6. Teilbildungswärmen und Phosphorinkremente.

	kcal	cm³		kcal	cm³		kcal	cm³
Ni_3P	52	7	OsP_2	~ 18	10	Au_2P_3	7	13
Ni_5P_2	50	7·5	ReP_3	16	10	GeP	6	12·5
Co_2P	47	7	RuP_2	~ 16	10·5	AgP_3	5·7	15
Fe_3P	39	6·5	RhP_2	~ 16	10	AgP_2	5·0	13
Fe_2P	37	~ 6	CoP_3	15	11			
Cu_3P	36	9	ReP	15	10			
PtP_2	~ 23	10	FeP_2	13	9·5			
CoP	22	8	ReP_2	13	10			
FeP	20	7·5	Ni_6P_5	12	12			
			Ni_2P	12	9			
			RhP_3	~ 12	10·5			
			TaP_2	12	9·5			
			NiP_2	11	10			
			CuP_2	10	12			
			MnP_3	10	9·5			
			ZrP_2	9	8!			
			NiP_3	7	10			

das aber keineswegs so; dann nämlich nicht, wenn wie hier eine sehr starke Variation der Bildungswärmen vorliegt. Die Teilbildungswärmen ändern sich im Verhältnisse 1:10 (5·0 kcal bei AgP_2; 52 kcal bei Ni_3P). Diesen Extremen entsprechen die Abweichungen von der raumchemisch geforderten Konstanz, die linke Gruppe in Tabelle 6 mit hohen und zum Teil sehr hohen Bildungswärmen zeigt eine kleine Raumbeanspruchung des Phosphors, die rechte Gruppe mit sehr kleinen Bildungswärmen eine große.

Wie man sieht, bedeutet das hier Vorgelegte für das eigentliche Thema der systematischen Verwandtschaftslehre, die Energetik, nur einen Beginn und eine Vorbereitung, nämlich die Bemühungen um Schaffung einer Stöchiometrie unserer Stoffe. Es fehlt der Ausbau der Calorimetrie, es fehlen für die Beurteilung der Bindungsfragen zahlreiche Strukturbestimmungen; die Magnetochemie ist nur an einigen Stellen, dort allerdings mit großer Exaktheit und entsprechendem Erfolge vorgetrieben; Leitfähigkeitsbestimmungen fehlen fast überall. All dies begründete die Betonung der Problematik in der Überschrift und den Verzicht, der im Motto der Abhandlung ausgedrückt ist. Wahrscheinlich hat damals MAX BODENSTEIN das Zitieren des Sprichwortes am Schlusse seines Vortrages improvisiert und er hat es wohl längst vergessen. Manche Jubilare lassen sich nicht gern an weit zurückliegende Gelegenheitsäußerungen erinnern. Indem wir bei BODENSTEINs vielleicht unbewußtem Besitz eine Anleihe machen, befinden wir uns aber gewiß noch heute mit ihm in Übereinstimmung: Denn wenn sich Zweifelhaftes und Begrenztes einer Erkenntnis einfach und volkstümlich herausstellen läßt, warum sollte man Autoren zitieren, die eine Problematik mit Pathos resignierter oder dramatischer vorgetragen haben?

Herr Dr. MAX HEIMBRECHT, der sich schon in seiner Dissertation, Göttingen 1939, der vergleichenden Zusammenstellung einiger Ergebnisse unseres Themas angenommen hatte, widmete sich im letzten halben Jahre dieser Arbeit in vollem Umfange. Diese seine literarisch sichtende, kritisierende und vergleichende Tätigkeit ist dem vorliegenden zugute gekommen, und ich möchte ihm hier dafür meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Literaturzusammenstellung.

Die Zitate beziehen sich auf die Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, soweit nichts anderes vermerkt ist.

a) Sulfide.

W. Biltz und E. Wilke-Dörfurt, Über die Pentasulfide des Rubidiums und Caesiums, Ber. dtsch. chem. Ges. **38** (1905) 123. — W. Biltz und E. Wilke-Dörfurt, Über Sulfide des Rubidiums und Caesiums, **48** (1906) 297. — W. Biltz. Über die Sulfide der seltenen Erden, I. Mitt.: Über Cersulfide und ihre Existenzgebiete, Ber. dtsch. chem. Ges. **41** (1908) 3341. — W. Biltz, Über die Sulfide der seltenen Erden, II. Mitt.: Über die Sulfide des Lanthans und Praseodyms, **71** (1911) 427. — W. Klemm, K. Meisel und H. U. v. Vogel, Über die Sulfide der seltenen Erden, **190** (1930) 123. — W. Biltz und R. Juza, System-Verw. 51, Über den thermischen Zerfall von PtS_2, PtS und CuS, **190** (1930) 161. — R. Juza und W. Biltz, System-Verw. 52, Über die Verwandtschaft von Schwefel zu Rhenium, 1. Mitt.: Z. Elektrochem. **37** (1931) 498. — W. Biltz und F. Weibke, System-Verw. 56, Über die Verwandtschaft von Rhenium zu Schwefel, 2. Mitt.: Rheniumheptasulfid, **203** (1931) 3. — R. Juza, W. Biltz und K. Meisel, System-Verw. 57, Das Zustandsdiagramm Pyrit, Magnetkies, Troilit und Schwefeldampf, beurteilt nach Schwefeldampfdrucken, Röntgenbildern, Dichten und magnetischen Messungen, **205** (1932) 273. — R. Juza und W. Meyer, System-Verw. 59, Über die Sulfide des Rutheniums, **213** (1933) 273. — W. Klemm und H. U. v. Vogel, Messungen an Gallium- und Indiumverbindungen X, Über die Chalkogenide von Gallium und Indium, **219** (1934) 45. — R. Juza, System-Verw. 61, Über die Sulfide des Osmiums, **219** (1934) 129. — K. Meisel, Über die Gitterkonstante des OsS_2, **219** (1934) 141. — Fr. Weibke, J. Laar und K. Meisel, Über die niederen Sulfide des Palladiums. Das Zustandsdiagramm des Systems $Pd \mid PdS$, **224** (1935) 49. — O. Hülsmann, W. Biltz und K. Meisel, System-Verw. 65, Tensionsanalyse des Systems $CoS \mid CoS_2$, **224** (1935) 73. — R. Juza, O. Hülsmann, K. Meisel und W. Biltz, System-Verw. 66, Über die Sulfide des Rhodiums, **225** (1935) 369. — O. Hülsmann und F. Weibke, Über die niederen Sulfide des Kobalts, Das Zustandsdiagramm des Systems $Co \mid CoS$, **227** (1936) 113. — W. Biltz und J. Laar, System-Verw. 67, Tensionsanalyse der höheren Palladiumsulfide, **228** (1936) 257. — W. Biltz und F. Wiechmann, System-Verw. 68, Zum System Mangan | Schwefel: Abbau und Synthese des Hauerits (MnS_2), **228** (1936) 268. — W. Biltz, System-Verw. 69, Über das System Nickelmonosulfid | Nickeldisulfid | Schwefel, **228** (1936) 275. — W. Biltz, J. Laar, P. Ehrlich und K. Meisel, System-Verw. 74, Über die Sulfide des Iridiums, **233** (1937) 257. — W. Biltz, Notiz über Selenide und Telluride von Iridium und Rhodium, **233** (1937) 282. — W. Biltz, P. Ehrlich und K. Meisel, System-Verw. 75, Über die Sulfide des Titans, **234** (1937) 97. — W. Biltz und A. Köcher, System-Verw. 79, Über das System Niob | Schwefel, **237** (1938) 369. — W. Biltz und A. Köcher, System-Verw. 82, Über das System Tantal | Schwefel, **238** (1938) 81. — W. Biltz und A. Köcher, System-Verw. 88, Über das System Vanadin | Schwefel, **241** (1939) 324. — A. Könnecker und W. Biltz, Die Bildungswärmen von grünem Mangansulfid und wasserfreiem Manganchlorür, **242** (1939) 225. — M. Heimbrecht, W. Biltz und K. Meisel, Über die Reaktion: $Co_3S_4 \rightleftarrows 2CoS + CoS_2$, **242** (1939) 229. — E. F. Strotzer, W. Biltz und K. Meisel, System-Verw. 91, Zirkoniumsulfide, **242** (1939) 249. — E. F. Strotzer, O. Schneider und W. Biltz, System-Verw. 93, Uransulfide, **243** (1940) 307. — M. Zumbusch, Über die Strukturen des Uransubsulfids und der Subphosphide des Iridiums und Rhodiums, **243** (1940) 322.

B. Phosphide.

E. HEINERTH und W. BILTZ, Darstellung und Dichten einiger Phosphide und Arsenide, **198** (1931) 168. — H. HARALDSEN und W. BILTZ, System-Verw. 53, Über die Verwandtschaft von Phosphor zu Gold und Silber, Z. Elektrochem. **37** (1931) 502. — H. HARALDSEN, Die tensimetrische Analyse der Systeme Gold | Phosphor, Silber | Phosphor und Kupfer | Phosphor, Skr. Norske Vidensk. Akad. Oslo, Math.-naturv. Kl. **1932**, Nr. 9; Diss., Göttingen 1932. — W. FRANKE, K. MEISEL, R. JUZA und W. BILTZ, System-Verw. 60, Über die Verwandtschaft von Phosphor zu Eisen, **218** (1934) 346. — K. MEISEL, Über die Kristallstruktur des FeP_2, **218** (1934) 360. — H. HARALDSEN, System-Verw. 63, Das System Rhenium — Phosphor, **221** (1935) 397. — W. BILTZ, F. WEIBKE, E. MAY und K. MEISEL, System-Verw. 64, Über das Vereinigungsvermögen von Platin und Phosphor, **223** (1935) 129. — G. WIEHAGE, F. WEIBKE und W. BILTZ, System-Verw. 70, Über das Vereinigungsvermögen von Palladium und Phosphor, **228** (1936) 357. — W. BILTZ, F. WIECHMANN und K. MEISEL, System-Verw. 76, Tensionsanalyse der höheren Manganphosphide, **234** (1937) 117. — F. WIECHMANN, System-Verw. 77, Über die niederen Phosphide des Mangans, Thermische Analyse des Systems Mangan — Manganmonophosphid, **234** (1937) 130. — W. BILTZ und M. HEIMBRECHT, System-Verw. 78, Über die Phosphide des Nickels, **237** (1938) 132. — W. BILTZ, System-Verw. 80, Siliciumphosphid, S.-B. preuß. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl. **1938**, X. — E. F. STROTZER, W. BILTZ und K. MEISEL, System-Verw. 81, Thoriumphosphide, **238** (1938) 69. — W. BILTZ, A. RINK und F. WIECHMANN, System-Verw. 83, Über die Verbindungsfähigkeit von Titan mit Phosphor, **238** (1938) 395. — E. F. STROTZER, W. BILTZ und K. MEISEL, System-Verw. 84, Zirkoniumphosphide, **239** (1938) 216. — W. BILTZ, H. J. EHRHORN und K. MEISEL, System-Verw. 85, Über die Systeme Osmium | Phosphor und Ruthenium | Phosphor, **240** (1939) 117. — H. HARALDSEN, System-Verw. 87, Über die Phosphide des Kupfers, **240** (1939) 337. — K. MEISEL, Kristallstrukturen von Thoriumphosphiden, **240** (1939) 300. — W. BILTZ und M. HEIMBRECHT, System-Verw. 89, Über die Phosphide des Kobalts, **241** (1939) 349. — M. HEIMBRECHT, Über die Phosphide des Nickels und des Kobalts, Diss., Göttingen 1939. — M. HEIMBRECHT und W. BILTZ, Zur Frage des Bestehens eines höheren Eisenphosphids, **242** (1939) 233. — M. ZUMBUSCH, M. HEIMBRECHT und W. BILTZ, System-Verw. 90, Germaniumphosphid, **242** (1939) 237. — K. H. SÖFFGE, M. HEIMBRECHT und W. BILTZ, System-Verw. 92, Iridiumphosphide, **243** (1940) 297. — M. ZUMBUSCH, Über die Strukturen des Uransubsulfids und der Subphosphade des Iridiums und Rhodiums, **243** (1940) 322. — F. E. FALLER, E. F. STROTZER und W. BILTZ, System-Verw. 94, Rhodiumphosphide, **244** (1940) 317. — M. HEIMBRECHT, M. ZUMBUSCH und W. BILTZ, System-Verw. 95, Uranphosphide, **245** (1941) 391. — M. ZUMBUSCH, Über Strukturanalogie von Uran- und Thoriumphosphiden, **245** (1941) 402. — M. ZUMBUSCH und W. BILTZ, System-Verw. 96, Tantalphosphide, **246** (1941) 35. — F. WEIBKE und G. SCHRAG, Die Bildungswärmen der niederen Phosphide einiger Schwermetalle, Z. Elektrochem., **47** (1941) 222.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.
Göttingen, Universität.

Das Atomgewicht des Samariums.

Von

O. Hönigschmid und **Fr. Hirschbold-Wittner.**

(Eingegangen am 10. 5. 41.)

Ein von Dr. W. Feit hergestelltes Samariumoxyd wurde von Frau Dr. I. Noddack röntgenspektroskopisch quantitativ analysiert und als atomgewichtsrein erkannt.

Aus diesem uns zur Verfügung gestellten Material stellten wir nach mehrmaliger Fällung des Oxalats, Verglühen desselben und Auflösung des reinen Oxyds in Salzsäure, das Trichlorid dar, das in üblicher Weise entwässert wurde. Das wasserfreie Chlorid wurde mit Silber verglichen nach der Methode der nephelometrischen Titration und Wägung des gefällten Chlorsilbers. Als Mittelwert der ausgeführten Bestimmungen ergibt sich das Atomgewicht $Sm = 150{\cdot}38$.

Das chemische Atomgewicht des Samariums erscheint durch eine Reihe sorgfältiger Bestimmungen gut gesichert. Der derzeitige Tabellenwert 150·43 ist abgeleitet aus den nach moderner Methodik der Harvard-Schule von Steward und James[1]) durchgeführten Messungen des Samariumtrichlorids mit Silber und den ähnlichen Analysen von Owens, Balke und Kremers[2]), welche alle in bester Übereinstimmung zu dem gleichen Resultat führten.

Auch die von Urbain und Lacombe[3]), welche offenbar als erste reines Samarium isolierten, nach der klassischen Sulfatmethode ausgeführte Bestimmung ergab den vom obigen kaum abweichenden Wert 150·44.

Um so mehr überrascht angesichts der guten Übereinstimmung aller im Laufe der letzten 40 Jahre nach verschiedenen Methoden und mit verschiedenem Material ausgeführten chemischen Bestimmungen das stark abweichende Ergebnis massenspektroskopischer Forschung.

Aston, bisher der einzige Forscher, der das Massenspektrum des Samariums untersucht hat, stellte in demselben sieben Atomarten fest und bestimmte deren relative Häufigkeiten. Unter Benutzung des aus der Dempsterschen Kurve abgeleiteten Packungsanteils von $-2{\cdot}4$

---

[1]) O. I. Stewart und C. James, J. Amer. chem. Soc. **39** (1917) 2605. [2]) A. W. Owens, C. W. Balke und H. C. Kremers, J. Amer. chem. Soc. **42** (1920) 515. [3]) G. Urbain und H. Lacombe, C. R. Acad. Sci. Paris **138** (1904) 1166.

und des Umrechnungsfaktors (Smythe) von 1·000275 berechnet sich aus seinen Messungsergebnissen das chemische Atomgewicht $Sm = 150{\cdot}12$, das also um 0·3 niedriger ist als der gültige internationale Wert.

In dem Bestreben, solche Widersprüche zwischen den chemisch und den physikalisch bestimmten Atomgewichtszahlen aufzuklären, haben wir eine Neubestimmung des Samariums durchgeführt. Diese Untersuchung wurde uns nur dadurch ermöglicht, daß uns Herr Dr. W. Feit in dankenswerter Weise ein von ihm für diesen Zweck hergestelltes Samariumpräparat zur Verfügung stellte, das in bezug auf Reinheit wohl den höchsten Ansprüchen des Atomgewichtschemikers entsprach. Frau Dr. I. Noddack, welche die Reinigung des Materials durch die quantitative röntgenspektroskopische Analyse kontrollierte, teilt uns folgendes Ergebnis der von ihr durchgeführten Reinheitsprüfung unseres Analysenmaterials mit: „Das von W. Feit am 21. März 1940 mir übersandte Sm_2O_3-Präparat, das O. Hönigschmid zur Bestimmung des Sm-Atomgewichtes benutzte, enthält nach röntgenspektroskopischer und optisch-spektroskopischer Prüfung 0·003% Eu_2O_3 und 0·02% Gd_2O_3. Der Gehalt an anderen Erden ist, wenn überhaupt vorhanden, sicher kleiner als je 0·02%; es wurde keine andere Erde nachgewiesen.“

Bei richtiger Durchführung mußte also die Analyse des aus diesem reinen Samariummaterial dargestellten, wohldefinierten Trichlorids das wahre Atomgewicht dieses Elementes ergeben. Es war ja klar, daß hier, wie im Falle der übrigen seltenen Erden, als zuverlässigste Methode nur die Chloridanalyse in Betracht kam, die ja auch schon bei der Durchführung der oben erwähnten modernen Bestimmungen dieses Atomgewichtes Verwendung gefunden hatte. Bei diesen Untersuchungen wurde aber nicht genügend Rücksicht auf eine Schwierigkeit genommen, die sich aus der Neigung des Samariums zur Bildung von Verbindungen des zweiwertigen Typus ergibt. Es kam bei beiden Untersuchungen geschmolzenes Trichlorid zur Einwaage, wobei stillschweigend angenommen wurde, daß das Salz die hohe Schmelztemperatur verträgt. Die Erfahrungen, die wir bei zwei anderen seltenen Erden, die gleichfalls in zweiwertiger Form auftreten, nämlich Europium und Ytterbium, gemacht haben, ließen befürchten, daß auch das Samariumtrichlorid schon beim Schmelzen, gleich dem Ytterbium- und dem Europiumtrichlorid, teilweise Dissoziation zu Dichlorid erleiden würde, wodurch ein zu hohes Atomgewicht vorgetäuscht werden könnte.

In dieser Richtung angestellte Versuche bestätigten tatsächlich auch diese Befürchtung. Während die Analyse des bei einer maximalen Temperatur von 450° entwässerten Samariumtrichlorids übereinstimmend den Atomgewichtswert 150·38 lieferte, stieg derselbe sofort auf 150·405, wenn das Salz unter allen Vorsichtsmaßregeln geschmolzen worden war. Dabei wurde darauf geachtet, daß das Salz nicht länger auf die hohe Schmelztemperatur von 686° erhitzt wurde, als zum Zusammenschmelzen unbedingt nötig war. Wir verfuhren dabei so, daß wir das Quarzrohr des Einfüllapparates, in welchem die Entwässerung des Chlorids durch Erhitzen im Chlorwasserstoff bei allmählich gesteigerter Temperatur vorgenommen wurde, an einer Stelle mittels des elektrischen Ofens auf die gewünschte Temperatur erhitzten und dann erst das Schiffchen mit dem wasserfreien Chlorid in den angeheizten Teil des Rohres vorschoben. Dadurch wird die zur Vollendung des Schmelzprozesses benötigte Zeit auf ein Minimum herabgedrückt. Es unterliegt keinem Zweifel, daß bei längerer Dauer der Schmelzoperation die gefundenen Analysenwerte noch höher ausgefallen wären, wie wir seinerzeit im Falle des Ytterbiumtrichlorids nachweisen konnten.

Deshalb begnügten wir uns damit, die Entwässerung des kristallwasserhaltigen Salzes bei einer Höchsttemperatur von 450° durchzuführen, was zweifellos zulässig ist. Einen Beweis hierfür liefert unter anderen unsere Untersuchung über das Atomgewicht des Neodyms, bei welcher sowohl geschmolzenes wie auch lediglich bei 450° getrocknetes, pulveriges Trichlorid den gleichen Atomgewichtswert ergab.

Darstellung und Entwässerung des Samariumchlorids.

Alle für die Untersuchung verwendeten Reagenzien, wie Wasser, Salpetersäure, Salzsäure und Oxalsäure, sowie das Atomgewichtssilber waren nach den üblichen Methoden unseres Laboratoriums gereinigt und entsprachen somit in bezug auf Reinheit den höchst erreichbaren Anforderungen.

Das uns übergebene Samariumoxyd lösten wir in konstant siedender Salzsäure, filtrierten die Lösung durch einen Platin-Neubauer-Tiegel und fällten mit reiner Oxalsäure das Oxalat aus. Dieses wurde abfiltriert, getrocknet und im elektrischen Ofen im Platintiegel zu Oxyd verglüht. Der ganze Prozeß wurde noch ein zweites Mal wiederholt, wodurch etwaige Beimengungen gewöhnlicher Elemente, wie *Ca* usw. zuverlässig entfernt wurden. Das reine Oxyd wurde in konzen-

trierter Salzsäure gelöst, die Lösung durch einen Platin-NEUBAUER-Tiegel filtriert, durch Abdampfen konzentriert und unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Dabei schied sich die Hauptmenge des Trichlorids in kristalliner Form ab. Die Trennung der Kristalle von der Mutterlauge erfolgte durch Zentrifugieren in Platintrichtern.

Das kristallisierte Chlorid verblieb mehrere Tage im Vakuumexsiccator über frisch geschmolzenem Ätzkali, wobei es schon weitgehend verwitterte.

Da das Chlorid nur in völlig wasserfreier Form zur Auswaage gelangt, wurde das vorgetrocknete Salz in einem gewogenen Platinschiffchen durch lang andauerndes Erhitzen im Chlorwasserstoff bei langsam bis auf 450° gesteigerter Temperatur entwässert. Wegen der festgestellten Gefahr einer Dissoziation mußte ein Schmelzen des Salzes unterbleiben. Der größte Teil des Wassers wird schon bei etwa 90° langsam abgegeben, weshalb zunächst diese Temperatur etwa 5 Stunden lang konstant erhalten wurde. Darauf erfolgte stets unter Kontrolle mit einem Thermoelement eine Steigerung der Ofentemperatur auf 120°, nach einer weiteren Stunde auf 240° und langsam auf 300°. Sobald bei dieser Temperatur keine sichtbare Wasserabgabe erfolgte, wurde bis zum Maximum von 450° erhitzt und hier 1 Stunde lang konstant gehalten. Noch während des Abkühlens wurde der Chlorwasserstoff durch trockene Luft verdrängt und dann das erkaltete Schiffchen in ein Wägeglas eingeschoben. Zur Durchführung der ganzen Operation diente der übliche Einfüllapparat von RICHARDS und PARKER mit einem Reaktionsrohr aus Quarzglas, das mittels Flanschschliff mit dem Glasteil verbunden war.

Die Messung des gewogenen Chlorids, das sich in Wasser stets vollkommen klar löste, erfolgte nach der üblichen Methode der nephelometrischen Titration, wobei auch stets das gefällte Chlorsilber gesammelt und gewogen wurde.

Die Wägungen wurden durch Substitution mit Gegengewichten ausgeführt und für das Vakuum korrigiert.

Zur Berechnung der Vakuumkorrekturen dienten folgende spezifische Gewichte:

Messing	Spez. Gew.	8·4
Ag	„ „	10·49
AgCl	„ „	5·6
$SmCl_3$	„ „	4·31
Mittlere Luftdichte . .	„ „	0·00113

Atomgewicht des Samariums.

Nr.	$SmCl_3$ im Vak.	Ag im Vak.	$SmCl_3$: 3 Ag	Atom-Gew. von Sm	$AgCl$ im Vak.	$SmCl_3$: 3 $AgCl$	Atom-Gew. von Sm
			$SmCl_3$ in HCl geschmolzen:				
1	3·27893	4·13279	0·79339	150·403	5·49102	0·59715	150·408
			$SmCl_3$ bei 450° in HCl getrocknet:				
2	3·08886				5·17381	0·59702	150·354
3	2·96740	3·74054	0·79331	150·375	4·96975	0·59709	150·385
4	3·87834	4·88888	0·79330	150·372	6·49574	0·59706	150·371
5	3·37089	4·24914	0·79331	150·376	5·64562	0·59708	150·380
6	4·40134	5·54798	0·79332	150·380	7·37129	0·59709	150·385
Mittel:			0·79331	150·376		0·59708	150·375

Für die Ermittlung des gesuchten Atomgewichtes kommen nur die Ergebnisse der mit dem nicht geschmolzenen sondern nur bei 450° im Chlorwasserstoff getrockneten Samariumchlorid ausgeführten Analysen in Betracht. Diese ergeben als Gesamtmittel in bester Übereinstimmung das Atomgewicht $Sm = 150·375 \pm 0·007$.

Wir glauben berechtigt zu sein, den abgerundeten Wert

$$Sm = 150·38$$

als das derzeit wahrscheinlichste Atomgewicht des Samariums betrachten zu dürfen. Das von uns analysierte Samariumpräparat ist nach dem quantitativen röntgenspektroskopischen Befund von Frau Dr. Ing. I. Noddack so weit frei von fremden Erden, daß man es als atomgewichtsrein bezeichnen darf. Durch den festgestellten Gehalt an 0·003% Eu_2O_3 und 0·02% Gd_2O_3 wird das wahre Atomgewicht des Samariums erst in einer Dezimale beeinflußt, die für uns nicht mehr in Betracht kommt. Die von uns angewandte Bestimmungsmethode liefert, wie am Beispiel vieler anderer seltenen Erden erkennbar ist, zuverlässige Werte, so daß alle Garantien für die Zuverlässigkeit unseres neuen Wertes gegeben scheinen.

Der etwas höhere Wert, 150·43, der in bester Übereinstimmung in zwei amerikanischen Untersuchungen mittels der gleichen Bestimmungsmethode und mit anscheinend sehr reinem Material gefunden wurde, erklärt sich, wie wir anzunehmen berechtigt sind, dadurch, daß geschmolzenes Chlorid zur Analyse gelangte. Auch wir erhielten ja bei der Analyse des vorsichtig geschmolzenen Chlorids einen etwas höheren Wert, 150·405, und sind überzeugt, daß diese Erhöhung nur durch teilweise Dissoziation des Salzes bei der hohen Schmelztemperatur verursacht wird, wie im Falle des Europium-

und Ytterbiumchlorids experimentell festgestellt werden konnte. Außerdem fehlt in den beiden amerikanischen Untersuchungen der spektralanalytische Nachweis für die Reinheit des verwendeten Samariummaterials.

Die Unstimmigkeit zwischen dem chemischen und dem physikalischen Wert erklärt sich wohl aus der Unsicherheit der bisher vorliegenden massenspektroskopischen Daten. Die Häufigkeitsbestimmung der sieben von Aston festgestellten Isotope beruht nur auf einer Schätzung der Intensitätsunterschiede der bezüglichen Linien, und die Umrechnung des mittleren Massenatomgewichtes auf die chemische Basis wird noch durch die Unsicherheit des Wertes für den Packungsanteil gerade in diesem Massenbereich beeinflußt. Es wäre zu wünschen, wenn mit moderner, verfeinerter Methodik, die mit photometrischer oder elektrometrischer Auswertung der Massenspektren arbeitet, diese Frage überprüft würde. Derzeit spricht alle Wahrscheinlichkeit zugunsten unseres neuen chemischen Wertes, und wir sind überzeugt, daß er durch kommende physikalische Messungen bestätigt werden wird.

München, Chemisches Institut der Universität.

Philosophisches in der Katalyse, Katalytisches in der Philosophie.

Von

A. Mittasch*).

(Eingegangen am 10. 5. 41.)

Naturforscher und
Transzendental-Philosophen.

„Feindschaft sei zwischen euch!
Noch kommt das Bündnis zu frühe:
Wenn ihr im Suchen euch trennt,
wird erst die Wahrheit erkannt."

So heißt es in einem vielbeachteten Spruche von SCHILLER. Fast 100 Jahre später (1872) sagt der Astronom FRIEDRICH ZÖLLNER, Leipzig: „Der Gegenwart verkünden tausend vernehmbare Zeichen den herannahenden Tag der Versöhnung. Entsprießen wird dann jenem Bündnisse der exakten Forschung mit einer geläuterten Philosophie die neue Weltanschauung des kommenden Jahrhunderts in nie geahnter Größe und Klarheit der Erkenntnis"[1]).

Ist in dem Verhältnis von naturwissenschaftlicher Erkenntnis und naturphilosophischer Betrachtungsweise gegenwärtig jener Zustand harmonischen Zusammenwirkens erreicht, den SCHILLER für die Zukunft gewünscht und ZÖLLNER angekündigt hat? Es scheint, daß eine solche Zeit einträchtigen Vorgehens tatsächlich angehoben hat.

Keine heutige Naturphilosophie hat den Ehrgeiz einstiger idealistischer und romantischer Naturphilosophie, der naturwissenschaftlichen Erkenntnis des Werktages eine andersartige höhere Erkenntnis

*) Doktorand und Assistent bei W. OSTWALD und M. BODENSTEIN, Leipzig 1900 bis 1903.

[1]) FR. ZÖLLNER, Die Natur der Kometen. 2. Aufl. 1872. Siehe auch W. WUNDT, Die Logik der Chemie, Philosoph. Studien **1** (1883) 474, sowie VAN 'T HOFFS Vortrag „Die Phantasie in der Wissenschaft"; in OSTWALDS „Große Männer", Bd. 3, COHENS Biographie VAN 'T HOFF, S. 149ff. Einen kurzen Abriß allgemeiner Wissenslehre gibt H. DRIESCH im 28. Jahrb. der Schopenhauer-Gesellsch. 1941, S. 3 bis 69: Die Formen des Erkennens und der Erkenntnistheorie. Philosophie ist nach HANS DRIESCH „das systematische Wissen von allem Gewußten und vom Wissen selbst". Über Beziehungen zur Chemie siehe auch K. BENNEWITZ, Angew. Chem. **43** (1930) 449; A. MITTASCH, Angew. Chem. **50** (1937) 423.

entgegenzustellen, welche sich nicht auf „banausisches Experimentieren“, sondern auf eine innere „geistige Schau“ stützt, und die dann zu Aussprüchen wie den folgenden führt:

„Der chemische Prozeß hat das Neutrale seiner gespannten Extreme, welches diese an sich sind, zum Produkte.“ Die Luft ist „das Element der unterschiedslosen Einfachheit“, das Feuer „die materialisierte Zeit“. „Die Luft ist an sich Feuer, wie sie sich als Kompression zeigt“ (HEGEL). Nach SCHELLING ist die Luft als „ein wirkliches chemisches Produkt“ aus Sauerstoff und Stickstoff anzusehen, das Feuer als „ein besonderer Grundstoff, der als solcher in den chemischen Prozeß mit eingeht.“ Der Stickstoff stellt in der Natur „das rein Allgemeine“, der Kohlenstoff „das rein Besondere“ dar. „Der Diamant ist ein zum Bewußtsein seiner selbst gekommener Quarz[1])“.

Schon SCHOPENHAUER hat derartige Luftgespinste als Aberwissen und „Hegelei“ grimmig verspottet, LIEBIG hat sich davon unwillig abgewendet, ROBERT MAYER hat jene „Faseleien der Naturphilosophen“ abgelehnt. Männer aber wie HERMANN LOTZE, GUSTAV THEODOR FECHNER, EDUARD V. HARTMANN und WILHELM WUNDT haben begonnen, in Deutschland eine neue Naturphilosophie auf der Naturwissenschaft des 19. Jahrhunderts als Grundlage aufzubauen, eine Naturphilosophie, die nicht den Ehrgeiz besitzt, eine höhere Erkenntnis außerhalb empirischer Forschung zu geben, sondern sich darauf beschränkt, ein Weiterdenken, ein Zu-Ende-Denken, dazu ein Sinndeuten sicheren positiven Wissens zu versuchen.

Wohl genügt für die Einzelforschung in der Regel die zuverlässige Denkmethodik, die sich innerhalb der Spezialwissenschaften jeweils herausgebildet hat. Sobald es sich jedoch um die Feststellung, Zu-

---

[1]) Siehe hierzu E. FÄRBER, Hegels Philosophie der Chemie; KANT-Studien **1925**, 91; Isis **1936**, 114. R. WINDERLICH, Schelling und die Chemie, Chem.-Ztg. **1939**, 680. B. BAVINK, Ergebnisse und Probleme der Naturwissenschaften. 6. Aufl. 1940, S. 25ff. (über schlechte und gute Naturphilosophie). Auf den oberflächlichen Materialismus eines L. BÜCHNER und K. VOGT, der als Gegenbewegung dem deutschen „Idealismus“ folgte, und den überbedenklichen Positivismus von MILL und COMTE (in Deutschland EUGEN DÜHRING, MACH, SCHLICK) braucht hier nicht eingegangen zu werden. — Noch im Jahre 1902 schrieb E. v. HARTMANN („Die Weltanschauung der modernen Physik“): „Unter allen Zweigen der Philosophie war in den letzten Menschenaltern die Naturphilosophie wohl am meisten gemißachtet; schon ihr Name wirkte wie ein Zeichen für die schlimmste Ausgeburt menschlicher Geistesverirrung“. Von wahrer Naturphilosophie gilt nach W. OSTWALD, daß sie „nicht vom Leben abführt, sondern einen Teil unseres Lebens selbst zu bilden das Bestreben, ja das Recht hat.“

CARL SIEGEL (Geschichte der Naturphilosophie 1913) rühmt W. OSTWALDS Verdienst, die Naturphilosophie wieder zu Ehren gebracht zu haben. C. F. v. WEIZSÄCKER, Naturwiss. **1941**, S. 185, fordert ein Zusammenarbeiten von Philosophie mit Physik, sowie mit den anderen Naturwissenschaften, „die alle zum Thema die organische Einheit des Wissens haben, welche selbst ein Teil der größeren Einheit des Lebens ist“.

sammenstellung und Ordnung allgemeiner Begriffe handelt, setzt philosophisches Denken als Grundlagendenken (Erkenntnistheorie) ein. Philosophie soll nach C. Siegel „durch fortschreitende Ausgestaltung eines möglichst einheitlichen Weltbildes das vereinigende Band um alle Wissenschaften schließen." Wenn dann gar nach Wesen, Zweck und Sinn des Naturgeschehens gefragt wird, kommt zur „Physik" (im allgemeinsten Sinne des Wortes) die „Metaphysik" als „Wirklichkeitslehre" hinzu. Ihr ist es um eine Erörterung der Möglichkeiten zu tun, welche bezüglich der Deutung des Naturseins und Naturgeschehens für das menschliche Erkenntnisvermögen bestehen.

Es ist leicht einzusehen, daß die Katalyse als eine sehr umfassende und weitreichende Erscheinung naturphilosophischer Betrachtung durchaus zugänglich sein muß. Schon auf der Ebene subatomaren Geschehens spielt sie eine wichtige Rolle — es sei an die katalytische Betätigung des C^{12}-Kernes beim Aufbau des Heliums aus Wasserstoff, nach H. A. Bethe, erinnert —; und sie erhebt sich aus dem anorganisch-chemischen Bereich bis in Gebiete, wo sie Lebensvorgänge entscheidend regeln und bestimmen kann. Demgemäß soll versucht werden, in Kürze die innigen Beziehungen aufzudecken, die im Bereich der Katalyse zwischen dem streng gebundenen wissenschaftlichen und dem in das Allgemeine fortschreitenden philosophischen Denken bestehen, Beziehungen, deren Beachtung und Pflege dem Naturforscher ebenso wie dem Naturphilosophen obliegt.

Erkenntniskritisches Nachdenken über das Wesen der Katalyse.

Philosophische Antriebe sind es gewesen, die vor ungefähr 100 Jahren Männer wie Johann Wolfgang Döbereiner, Christoph Schweigger, Louis Jacques Thenard, Eilhard Mitscherlich, Jakob Berzelius und Justus Liebig veranlaßten, über die Natur der damals bekannten sonderbar „irregulären", von einfacher Stöchiometrie nicht zu bewältigenden Reaktionen nachzudenken, um ihr gemeinsames Merkmal zu erkunden[1]). Neben Prozesse der präparativen

[1]) Hierzu und zu dem folgenden siehe A. Mittasch und E. Theis, Von Davy und Döbereiner bis Deacon 1932. A. Mittasch, Berzelius und die Katalyse, 1935. Kurze Geschichte der Katalyse, 1940. E. Theis, Wie wirkt ein Katalysator? Eine alte Frage und die Antwort von heute: Kraftstoff, **1940**, 3. (Durch Döbereiner hat auch Goethe von den „Kontaktprozessen" Kenntnis erlangt. Sogar Hegel

Chemie, wie Beteiligung der Stickoxyde beim Bleikammerprozeß der Schwefelsäure, Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Fremdkörper, Knallgaszündung durch Platin usw. treten bereits auffällige Vorgänge organischer Art, wie die Wirkung der Hefe bei alkoholischer und sonstiger Gärung und die Verzuckerung der Stärke durch „Diastase".

Als erster drang JAKOB BERZELIUS zu einer allgemeinen Begriffsbestimmung der Katalyse vor, die auch heute ihre Bedeutung noch nicht verloren hat. Von seinen mannigfachen Formulierungen stellen wir die Definition von 1835 in den Vordergrund. Danach sind Katalysatoren „Körper, die durch bloße Gegenwart chemische Tätigkeiten hervorrufen, die ohne sie nicht stattfinden." Daß es sich hierbei jedoch nicht um zauberische Willkür, um ein Schaffen aus dem Nichts, sondern um bestimmte Gesetzmäßigkeiten der allgemeinen „chemischen Wahlverwandtschaft" handelt, steht für BERZELIUS (und auch für LIEBIG) fest. Man muß annehmen, daß die Katalyse „eine eigene Art der Äußerung" der „elektrochemischen Beziehungen der Materie" darstellt, in welchen nach BERZELIUS das Wesen chemischer Affinität besteht. „Daß dabei Elektrizität, wie bei jeder Affinitätsäußerung, wirkend sei, sehen wir leicht ein", hatte er schon 1824 geschrieben. Die „katalytische Kraft" besteht also im Grunde darin, daß Körper durch ihre Gegenwart „schlummernde Verwandtschaften wecken", derart, daß eine Umsetzung in der Richtung einer „größeren elektrochemischen Neutralisierung" möglich wird.

Weitere Stufen der Erkenntnis zu ersteigen, war vor der Auffindung und Anerkennung des Gesetzes von der Unerschaffbarkeit und Unzerstörbarkeit der Kraft, der mengenmäßigen Erhaltung der „Energie" in allen ihren natürlichen Wandlungen unmöglich. Der Schöpfer dieses ersten Hauptsatzes der Energetik, JULIUS ROBERT MAYER selber ist es, der die „katalytische Kraft" dadurch schärfer definiert[1]), daß er sie zu seinem Erhaltungsbegriff, sowie

---

kann nach einem Schreiben von FR. XAVER von BAADER an Freiherrn BORIS v. UEXKÜLL, 19. Sept. 1823, von DÖBEREINERS „chemischer Reaktion durch bloße Berührung" erfahren haben.) A. MITTASCH, Über die Entwicklung der Theorie der Katalyse im 19. Jahrhundert, Naturwiss. **1933**, S. 729, 745.

[1]) Siehe hierzu A. MITTASCH, ROBERT MAYERS Stellung zur Chemie, 1940 (Sonderdruck aus Angew. Ch.); ROBERT MAYER und die Katalyse, Chem.-Ztg. **1940**, 38. E. O. v. LIPPMANN, Abhandlungen und Vorträge zur Geschichte der Naturwissenschaften **1906**, 527: ROBERT MAYER und das Gesetz von der Erhaltung der

auch zu dem Begriff der „Auslösung" in Beziehung bringt. Im Vordergrund steht der Satz: „Es handelt sich ja zunächst gar nicht darum, was eine Kraft für ein Ding ist, sondern welches Ding wir Kraft nennen wollen." Arbeitleistende Urkräfte der Natur, die ineinander umwandelbar sind, gibt es nách R. Mayer nur wenige: Fallkraft (sonst „Schwerkraft" genannt), Bewegung (heute „kinetische Energie" genannt), Wärme, elektrische Kraft und „chemische Differenz der Materie" (Affinität). Sie sind Grundkräfte, deren gegenseitige Umwandlungen nach festen Zahlenverhältnissen vor sich gehen, gemäß einer Art „Isomerie der Kräfte", die für das Reich des Anorganischen und des Organischen gilt: causa aequat effectum.

Damit aber Kraftumwandlungen, Energieumsetzungen stattfinden, bedarf es in der Regel eines Anstoßes, eines äußeren Anlasses, oft sehr geringfügiger Art. So gesellen sich zu den Leibniz-R. Mayerschen Erhaltungs- und Äquivalenzursachen Anlaß-, Anstoß- oder Auslösungsursachen, zu den arbeitleistenden Kräften auslösende oder richtende Kräfte, die mit den „eigentlichen" Kräften (Wirkkräften) nur den Namen gemein haben; und zu diesen „auslösenden Kräften" hat R. Mayer die „katalytische Kraft" des Berzelius gerechnet. Er ist zunächst (1845) sogar geneigt, den Begriff „katalytische Kraft" dahin zu erweitern, daß eine jede Auslösungswirkung, jede Anstoßkausalität darunter fällt: „Katalytisch heißt eine Kraft, sofern sie mit der gedachten Wirkung in keiner Größenbeziehung steht. Eine Lawine stürzt in das Tal; der Windstoß oder Flügelschlag eines Vogels ist die „katalytische Kraft", welche zum Sturze das Signal gibt und die ausgebreitete Zerstörung bewirkt." Die „katalytische Kraft" tritt somit in vollen Gegensatz — zugleich in Ergänzung — zur „bewegenden Kraft", welche Massen zu beschleunigen und damit Arbeit zu leisten vermag (energetische Kraft).

Kraft (S. 561: Würdigung des Auslösungsbegriffes). Im philosophischen Lager hat zuerst Friedrich Nietzsche Robert Mayers große Gedanken über Erhaltung und Auslösung gewürdigt. E. O. v. Lippmann hat vermutet (briefliche Mitteilung an den Verfasser), daß R. Mayers Begriff „Auslösung" für ihn einfach eine Rückübersetzung des Wortes „Katalyse" gewesen sei.

Nebenbei bemerkt: „Auslösung" sollte nicht mit „Herauslösung" verwechselt werden. Ein Vogel löst (pickt) aus einer Frucht die Samen heraus; sein Flügelschlag kann eine Lawine auslösen. Es ist also nicht zutreffend, wenn man sagt, daß im lichtelektrischen Effekt ein Photon ein Elektron „auslöse": es löst ein Elektron los oder „heraus"!

Nach einem Vergleich von R. MAYER: der Steuermann des Schiffes gegenüber der bewegenden Dampfkraft[1]).

Späterhin, vor allem in seinem kurzen und doch so inhaltreichen Aufsatz „Über Auslösung“ von 1876 vermeidet R. MAYER, „katalytische Kraft“ und „Auslösung schlechthin“ gleichzusetzen. Die Katalyse wird nun vielmehr dem Begriff der „auslösenden Kraft“ untergeordnet; neben ihr stehen vor allem die physiologische Reizwirkung sowie die auslösende und veranlassende Kraft des Willens. „Der geistige Einfluß . . . lenkt, aber er bewegt nicht.“ D. h.: „Willenskraft“, „Geisteskraft“ — gleichwie „Lebenskraft“ — kann nicht in physikalischem Sinne Arbeit leisten, sondern nur potentielle chemische Energien des Organismus auslösen und richten.

Chemische Systeme, die über bestimmte latente Energien verfügen, können nach R. MAYER durch die auslösende Tätigkeit eines bestimmten Katalysators zu tatsächlicher chemischer Reaktion geführt werden. Damit ist die Katalyse in eine untrennbare Beziehung zu dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik gebracht; was bei BERZELIUS noch unbestimmt als „Erweckung schlummernder Verwandtschaften“ erscheint, ist nun Enthemmung gebundener Energien, Entfesselung gespannter Kräfte, kurz „Auslösung“.

Man erkennt leicht, daß der ganze Streit um die „katalytische Kraft“, der einst die Gemüter so stark erregt hatte (LIEBIG gegen BERZELIUS!) mit einem Schlage erledigt ist, sobald man nach ROBERT MAYER arbeitleistenden, energetischen Kräften „nichtenergetische Richt- und Formkräfte“ nach Art des Willens an die Seite stellt und die „katalytische Kraft“ in diese zweite Gruppe einreiht.

Auch W. R. GROVE (Die Verwandtschaft der Naturkräfte, deutsch 1871) scheidet die katalytische Kraft von den arbeitleistenden Kräften. „Auf keinen Fall ist die Katalyse für uns eine neue Macht- oder Kraftquelle, vielmehr bedingt oder erleichtert sie lediglich die Tätigkeit der chemischen Kraft.“

Einer späteren Zeit blieb es vorbehalten, die Katalyse auch zum zweiten Hauptsatz der Thermodynamik in Beziehung zu setzen. Von unvollständig und rückläufig stattfindenden chemischen Reak-

[1]) LEOPOLD ZIEGLER (Gestaltwandel der Götter, 3. Aufl., 1922, Bd. 2) geht auf R. MAYERS „katalytische Ursache“ im Sinne der Auslösung, Antrieb, Anreiz näher ein und stellt sie der „mechanischen Ursache“ gegenüber.

tionen, also von veränderlichen „chemischen Gleichgewichten", von einer Unterscheidung zwischen chemischer Gesamtenergie (wie sie in den thermochemischen Gleichungen erscheint) und zur Arbeitsleistung verfügbarer „freier" Energie hat R. Mayer noch nichts gewußt. Hier haben Helmholtz, Horstmann, van 't Hoff und Wilhelm Ostwald (anschließend an R. Clausius und W. Thomson) eingesetzt. Vor allem van 't Hoff und W. Ostwald haben es deutlich ausgesprochen, daß ein Katalysator die freie Energie eines chemischen Systems nicht erhöhen kann, daß er vielmehr an die thermodynamischen Arbeitsbedingungen gebunden ist. Als zwingende Folgerung ergibt sich, daß ein Katalysator Gleichgewichtslagen nicht verschieben, sondern nur ihr Einstellungstempo bestimmen, d. h. „freiwillig" verlaufende Vorgänge beschleunigen oder verzögern kann[1]).

Es muß auffallen, daß W. Ostwald, trotz seiner guten Kenntnis der Schriften R. Mayers, sich nicht von vornherein mit der Auslösungsdefinition der Katalyse auseinandergesetzt hat. Nur den Keimwirkungen billigt er sogleich das Prädikat „Auslösung" zu. Es heißt da (1901): „Der Keim der anderen Phase ist nicht die Ursache der Reaktion in dem Sinne, in welchem Robert Mayer das Wort gebraucht, denn er liefert nicht die für den Vorgang erforderliche Energie, sondern er ist nur die Auslösung eines Vorganges, der sich aus eigenen Kräften vollendet, nachdem er einmal in Gang gebracht ist." Für alle eigentlichen Katalysen aber gilt nach W. Ostwald, daß es sich um eine „Beschleunigung" an sich schon, wenn auch nur spurenhaft, stattfindender Vorgänge handle.

Über die bestimmenden Gründe für Ostwalds Verhalten ist an anderer Stelle (Handbuch der Katalyse, Bd. I) einiges gesagt worden.

---

[1]) Ostwalds Anschauungen über die Katalyse sind zusammengefaßt in seinen Vorträgen von 1901 und 1911 sowie in seinen naturphilosophischen Schriften, von den Vorlesungen über Naturphilosophie (1900) bis zur „Philosophie der Werte" (1913). Auch die Dekanatsschrift von 1898 „Ältere Geschichte der Lehre von den Berührungswirkungen" ist zu nennen. Über die Zusammenhänge seiner katalytischen Forschung mit der Energetik äußert er sich in „Lebenslinien" II (1927), S. 258ff. Zahlreiche Forscher haben trotz Ostwald an der dualen Definition festgehalten: eine Reaktion ermöglichen (herbeiführen) oder beschleunigen (siehe auch Driesch, S. 15). Tatsächlich ist nach Georg-Maria Schwab die Frage der besten Katalysedefinition „eine philologische oder auch philosophische Frage". Über „Beschleunigung" in der älteren Fermentlehre siehe P. Walden, Geschichte der organischen Chemie seit 1880 (1941), S. 114.

Hier sei betont, daß dem Begriff der „Auslösung" von vornherein die Vorstellung eines einmaligen Anstoßes anhaftet, während doch bei den allermeisten Katalysen eine Dauergegenwart des Katalysators vonnöten ist. Andererseits hat OSTWALDS „Postulat", daß jede für ein chemisches System mögliche Reaktion auch in gewissem Umfange wirklich stattfindet, die ausschließliche Zuspitzung auf das Beschleunigungsmerkmal nahegelegt.

Von seinem panenergetischen Standpunkt aus hätte W. OSTWALD die Katalyse folgerichtig von vornherein definieren können als eine Anregung, Auslösung und Realisierung potentieller (freier) chemischer Energien scheinbar durch bloße Gegenwart eines bestimmten Stoffes. Statt dessen zeigt sich ein gewisses Schwanken, genauer eine zeitliche Wandlung von mehr formalistischer zu scharfer erkenntniskritischer Erfassung des Begriffes „Katalyse".

Über „Auslösungserscheinungen" spricht W. OSTWALD zwar bereits in der eigenartigen Schrift „Chemische Theorie der Willensfreiheit" 1894. Als typisches Beispiel wird die Explosion des Knallgases durch den elektrischen Funken angeführt; die gleiche Initialzündung durch katalysierendes Platin aber wird außer acht gelassen.

In seinen „Vorlesungen über Naturphilosophie" 1900 unterscheidet W. OSTWALD dreierlei „Ursachen": Erstens die „energetische Ursache", im Sinne von R. MAYER, dem Energiegesetz als Kausalgesetz folgend: „das Vorhandensein freier Energie ist als Ursache eines Geschehens anzusehen", eine gegebene Energiemenge wird transformiert in eine andersartige, größenmäßig äquivalente Energiemenge. Zweitens „Bedingungen des Zeitmaßes", vor allem in der Chemie: die Energiegesetze enthalten keine Zeitgröße, der Katalysator aber bewirkt „die zeitliche Regelung eines energetischen Verlaufes". Da „für chemische Vorgänge die Zeiteinheit frei ist, so ist es die natürlichste Sache von der Welt, daß durch die Anwesenheit fremder Stoffe über diese freie Zeiteinheit eine bestimmte Verfügung getroffen werden kann." „Katalysatoren wirken so, als würde durch sie die Einheit der Zeit geändert ... Man verstellt also gleichsam mittels des Katalysators die Pendellinse an der Uhr des Vorganges." Drittens Ursache als „auslösendes Agens" nach der Art des Funkens im Pulverfaß und des elektrischen Druckknopfes, gemäß der „unlogischen Regel: kleine Ursachen, große Wirkungen". Für diese Auslösung sei immer eine gewisse Energiemenge notwendig, die nicht gleich Null werden könne.

Hier wird jeder Versuch unterlassen, eine Beziehung der Katalyse zu R. MAYERS „Auslösung" herzustellen; die Tatsache, daß nicht jeder Fremdstoff wirkt und daß eine katalytisch verlaufende Reaktion regelmäßig einen anderen Reaktionsweg geht als die zum gleichen Ziele führende unkatalytische Reaktion, wird in allzu summarischem Vorgehen nicht beachtet. (Auch in dem Vortrage von 1901 übt W. OSTWALD Zurückhaltung gegenüber der Zwischenreaktionstheorie.) Ganz anders in der „Philosophie der Werte" **1913**, S. 204ff. Hier werden katalytische

Reaktionen von der Art der Inversion des Rohrzuckers ohne weiteres als typische Auslösungsvorgänge bezeichnet, und zwar als „geregelte Auslösung“ statt „totaler Auslösung“; auch „Fermente“ wirken durch Auslösung. Allerdings setzt sich W. OSTWALD damit in Widerspruch zu der noch in dem gleichen Werke vertretenen Anschauung, daß für die Auslösung freier Energien eine endliche fremde Energiemenge als bewirkend „unbedingt notwendig“ sein soll!

In diesem Spätwerke gilt also die Katalyse nicht mehr als eine besondere Kategorie von Ursachen, die zwischen energetische Ursache (Äquivalenzursache) und auslösende Ursache einzuschalten wäre, sondern R. MAYERs einfacher Dualismus ist wieder hergestellt. (Ganz allgemein kann „Bedingung“ logisch der „Auslösung“ gleichgesetzt, oder die „Auslösung“ den „Bedingungen“ eingeordnet werden; demgemäß spricht man öfter von auslösenden „Bedingungen“ statt auslösenden „Ursachen“; eine Bedingungskonstellation ist eine Auslösungskonstellation.)

OSTWALDs Katalysedefinition ist nicht ohne weiteres frei von Mißverständlichkeit: Mechanische „Beschleunigung“, nach deren Vorbild die katalytische Beschleunigung benannt ist, setzt die Betätigung von energetischer Wirkkraft (z. B. des Schwerefeldes oder einer elektrischen Feldspannung) gegen vorhandene Widerstände voraus, während die katalytische „Beschleunigung“ durch die potentielle Energie des beeinflußten Systemes selbst gespeist wird. Jedes Mißverständnis sucht eine neuere Umschreibung (MITTASCH 1936) auszuschließen: „Ein Katalysator ist ein Körper, der scheinbar durch seine bloße Gegenwart chemische Reaktionen oder Reaktionsfolgen nach Richtung und Geschwindigkeit bestimmt.“ Oder anders: Die Katalyse macht die Unbestimmtheiten oder besser Teilbestimmtheiten, die für chemisches Reagieren in bezug auf zeitlichen Verlauf und Richtung des Geschehens vielfach vorhanden sind, durch ihr Eingreifen zu Vollbestimmtheiten.

Die sorgfältige Zergliederung ungezählter chemischer Reaktionen — unkatalytischer und katalytischer — in Teilakte (Urreaktionen, Elementarakte, Partialprozesse sukzessiver und simultaner Art) hat immer deutlicher die Wirkweise des typischen Katalysators herausgestellt. Dadurch, daß sich der Katalysator selber in ein chemisches Gleichgewicht mit seiner Umgebung zu setzen strebt, treibt er auch spezifisch geeignete, gleichgewichtsferne und reaktionsträge Stoffsysteme dieser Umgebung einem Gleichgewicht entgegen. Dieses kann entweder vorläufiger (intermediärer) Art — so in den allermeisten Reaktionen des lebenden Organismus — oder auch endgültiger Art (ein totales Gleichgewicht) sein. Wie groß und mannigfaltig die Zahl der Teilszenen und Teilakte des „Reaktions-

dramas" (nach SCHÖNBEIN), die Fülle der Symphonieklänge (nach SKRABAL) sein möge: als „heimlicher Mitspieler" ist der Katalysator an einem bestimmten Elementarakt unmittelbar (energetisch) beteiligt, jedoch unter jedesmaliger Loslösung aus der Umklammerung, so daß er in der chemischen Bruttogleichung weder stofflich noch energetisch auftritt, und ein Wirken scheinbar durch bloße Gegenwart zustande kommt.

Wie unter anderem schon die neuerliche Aufnahme des Merkmales der „Richtunggebung" in die Katalysedefinition andeutet, ist der Erkenntnisfortschritt hinsichtlich des Wesens der Katalyse durchaus an den geschichtlichen Fortschritt der gesamten physikalisch-chemischen Wissenschaft gebunden. Welche Stellung die Katalyse innerhalb des „Urphänomens" des Chemismus überhaupt einnimmt, das ist durch die Entwicklung der chemischen Forschung immer deutlicher geworden, ohne daß „Philosophie" dabei eine wesentliche Rolle gespielt hätte. Lediglich die logische Einreihung der „katalytischen Kraft", der katalytischen Kausalität in das System der Gesamterkenntnis ist eine philosophische Angelegenheit. Anders gesagt: Die Einordnung der Katalyse in die Lehre der Reaktionskinetik ist Sache der Wissenschaft, ihre erkenntnistheoretische Einordnung in die gesamten Kausalbeziehungen der Natur Sache der Philosophie. Dabei ist aber kennzeichnend, daß auch diese philosophische Arbeit in der Hauptsache von Männern geleistet worden ist, die Naturwissenschaftler und nicht Fachphilosophen waren.

„Nicht nur WILHELM OSTWALD, auch ROBERT MAYER und HELMHOLTZ, der Physiker H. HERTZ und der Chemiker VAN 'T HOFF, sind Naturphilosophen und scheuen nicht zurück vor einer aus der exakten Forschung herauswachsenden philosophischen Betrachtung der Natur" (LEOPOLD ZIEGLER). „Es gibt keine aparte Philosophie, getrennt von der Wissenschaft; dort wie hier wird gleich gedacht. — Das philosophische Denken ist spezifisch gleichartig mit dem wissenschaftlichen" (NIETZSCHE). Die Philosophie ist eben kein Buch mit sieben Siegeln, dem empirischen Forscher verschlossen, sondern sie kann und soll von jedem Naturforscher betrieben werden: ausgehend von einfachem logischen Durchdenken bis zu dem schärfsten methodischen Eindringen in die Beziehungen Ursache – Wirkung, Stoff – Kraft und dergleichen. Katalyse wird danach philosophisch zu definieren sein als eine typische Form stofflicher Anlaß- oder Anstoßkausa-

lität (A. K.), die sich neben andere Formen solcher „Auslösungskausalität" wie Reizwirkung und Willensbetätigung stellt[1]).

Stellung der Philosophie zum Begriff der Katalyse.

Aus den obigen Darlegungen geht schon hervor, daß es kaum Sache der Philosophie sein kann, der Wissenschaft bestimmte Forschungsmethoden vorzuschreiben; sie ist vielmehr selber inhaltlich völlig auf den Inbegriff wissenschaftlicher Erkenntnisse angewiesen. Was der Philosophie jedoch zukommt, das ist, wissenschaftliche Begriffe wie „Kraft" und „Katalyse" logisch zu erörtern und in ein Gedankensystem einzuordnen, sowie auch allgemeinste Beziehungen aufzusuchen und dadurch einem „Erweiterungs- und Deutungsdenken" (nach Erich Becher) Bahnen zu eröffnen. „Die Philosophie wird auf keinem anderen Wege weiter kommen als auf dem, den auch die Naturwissenschaft gehen muß: mutiges Vorwärtstasten in Form kühner Spekulation, aber fortwährende Kontrolle derselben von der Welt der wirklichen Erfahrung" (Bavink).

Wie an anderer Stelle (Schopenhauer und die Chemie, 1939) bereits ausgeführt, hat Schopenhauer als derjenige Philosoph, der in erster Linie berufen gewesen wäre, der „Katalyse" im System der Philosophie ihren Platz anzuweisen, leider allem Anschein nach nie etwas von Katalyse gehört oder gelesen. Sonst hätte er sicher der „mechanischen Kausalität", die nach seiner Darstellung vorwiegend dem Äquivalenzprinzip folgt — causa aequat effectum —, nicht nur die Reiz- und die Willenskausalität („Motivation"), sondern auch die Katalyse als eine besondere Form des Wirkens gegenübergestellt. Gilt doch von ihr ebenso wie vom Reize, daß „die Wirkung mehr zu enthalten scheint, als die Ursache ihr liefern konnte." Auch bei H. Lotze, G. Th. Fechner[2]), Eugen Dühring, E. v. Hartmann hat die Katalyse keinen bestimmten Platz gefunden.

---

[1]) Nur stofflicher Anstoßkausalität sollte die Bezeichnung „Katalyse" zuteil werden; von einer „katalytischen Wirkung des Lichtes", z. B. bei der Sinnesreizung (noch in Ostwalds „Philosophie der Werte"), kann höchstens bildhaft geredet werden. Siehe auch A. Mittasch, Katalyse und Determinismus 1938; Über Begriff und Wesen der Katalyse, Handbuch der Katalyse, Bd. 1 (1941). Ferner C. V. Hinshelwood, J. chem. Soc. London **1939**, 1203: Einige Betrachtungen über die Natur der Katalyse. [2]) Unbekannt ist Fechner die Katalyse nicht gewesen; hat er doch einst Thenards „Lehrbuch für theoretische und praktische Chemie" übersetzt, in dessen zweitem Bande (deutsch 1826, S. 76) unter anderem auch von Kontaktprozessen berichtet wird, für die Thenard in der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds ein besonderes inprägsames Beispiel gefunden hatte.

Bemerkenswert ist die Einstellung von FRIEDRICH NIETZSCHE. Er muß von der Katalyse etwas gewußt haben, obgleich das Wort „Katalyse" in seinen Werken nicht vorkommt. Auf einer Postkarte an den Musiker PAUL KÖSELITZ (PETER GAST) vom 16. April 1881 sagt er über R. MAYERS Schriften (die ihm jener als naturwissenschaftlicher Berater (!) anempfohlen hatte): „Über Auslösung ist für mich das Wesentlichste und Nützlichste in MAYERS Buche." In MAYERS Schriften aber, namentlich in dem Auslösungsaufsatz von 1876 ist die Katalyse als erste deutliche Form der „Auslösungskausalität" scharf gekennzeichnet!

So hört der Kundige Unterklänge katalytischer Art, und zwar aus R. MAYERS Werkstatt, wenn es bei NIETZSCHE 1882 in der „Fröhlichen Wissenschaft" (§ 360) heißt: „Zwei Arten Ursachen, die man verwechselt. Das erscheint mir als einer meiner wesentlichsten Schritte und Fortschritte: Ich lernte die Ursache des Handelns unterscheiden von der Ursache des So- und So-Handelns, des In-dieser-Richtung-, auf dieses Ziel-hin-Handelns. Die erste Art Ursache ist ein Quantum von aufgestauter Kraft, welches darauf wartet, irgendwie, irgendwozu verbraucht zu werden; die zweite ist dagegen etwas, an dieser Kraft gemessen, ganz Unbedeutendes, ein kleiner Zufall zumeist, gemäß dem jenes Quantum sich nunmehr auf eine und bestimmte Weise ‚auslöst'; das Streichholz im Verhältnis zur Pulvertonne, . . . treibende Kraft" gegen „dirigierende Kraft, man hat dabei den Steuermann und den Dampf verwechselt."

Ausgesprochene Beachtung hat die Katalyse bei späteren Philosophen gefunden, die selber aus der Naturwissenschaft hervorgegangen sind. HANS DRIESCH († 1941) widmet in seinem bedeutsamen Buche „Naturbegriffe und Naturuteile" (1904), das sich mit der Naturwirklichkeit im allgemeinen, und mit Energielehre sowie mit biologischer „Eigengesetzlichkeit" im besonderen beschäftigt, ein eigenes Kapitel der „Sondergesetzlichkeit des Chemisch-Aggregativen". Hier wird zum Schlusse die Katalyse einer eingehenden Betrachtung unterworfen. Es heißt daselbst:

„Der Begriff der Beschleunigung chemischer Reaktionen ist es, der hier im Zentrum des Interesses steht, ja eine Zeitlang neigte die OSTWALDsche Schule wohl gar dazu, nur in einer Beschleunigung auch sonst ‚von selbst' verlaufender Reaktionen das eigentliche Grundkennzeichen katalytischer Vorgänge zu erblicken. Ebenso wie . . . die Temperatur . . ., wirken in sehr vielen Fällen kleine Beimengungen fremder Stoffe auf Reaktionen: ohne das Gleichgewicht zu verschieben,

beschleunigen sie ihren Verlauf"; und zwar ergibt sich, „daß sie auch stets die entgegengesetzte Reaktion beschleunigen müssen. Im übrigen kommt direkte oder quadratische, oder eine noch kompliziertere Proportionalität zwischen der Menge des Katalysators und der erzielten Beschleunigung vor. Wichtig ist das Vorkommen auch negativer, also verzögernder Katalysatoren; wichtig die Erscheinung der Autokatalyse." Es wird dann auf die vielfach beobachtete Spezifität katalytischer Wirkung und auf die Enzyme als „vom Organismus produzierte Katalysatoren" hingewiesen.

Weiter wird gesagt: „Man rechnet jetzt theoretisch auch mit Katalysatoren, welche nicht nur ‚beschleunigen', sondern auch ermöglichen: man redet also ganz allgemein von Katalysatoren, falls gewisse für Reaktionsabläufe wirksame Stoffe sich nicht irgendwie in stöchiometrischen Verhältnissen am Gesamtresultat der Umsätze beteiligen." Dann geht Driesch auf die Frage ein, auf welchem Wege eine wahrhafte „Einleitung oder Ermöglichung" vor sich geht. Der Ausdruck „Beseitigung von Widerständen" „bedarf offenkundig der Klärung"; die Theorie der Zwischenreaktionen (sowie auch gekoppelter Reaktion) führt zu besserem Verständnis. „Eine instabile Verbindung ist als primäres Resultat des zugesetzten Katalysators anzunehmen; sie ist das Kuppelnde, das Vermittelnde."

Wenn es dann weiter heißt: „Energetisch muß sich ein Katalysator beteiligen, wenn er wirklich Geschehen ermöglicht"[1]), und wenn ferner die Frage verneint wird, „ob denn ein bloß beschleunigender Katalysator wirklich energetisch durchaus unbeteiligt an dem Geschehen sei", so wird hier nicht hinreichend zwischen der katalytischen Bruttoreaktion — für die durchweg eine energetische Indifferenz des Katalysators besteht — und dem katalytischen Elementarakt unterschieden, in welchem die katalysierende Molekel tatsächlich energetisch mitwirkt — jedoch unter raschem Rückgängigmachen in pulsierendem Geschehen, einem Dauerwechsel von Einschaltung und Ausschaltung.

Der Mayersche Begriff der „Auslösung" spielt auch bei Driesch für die Katalysedefinition kaum eine Rolle; nur hinsichtlich der Temperatur (soll heißen „Temperatursteigerung") wird behauptet, daß sie einen Vorgang unter Umständen „auslösen" könne. Allgemein wird bemerkt, daß auf rein logischem Grunde eine „strenge Scheidung zwischen Beschleunigen und Ermöglichen" hinfällig erscheine. „Was überhaupt ‚wirkt', muß auch in den Wirkungsvorgang eintreten, das erfordert der Kausalitätssatz, der Begriff des Wirkens; in diesem Sinne würde sich ‚das nur Beschleunigende' ebenso wie das

---

[1]) Alois Riehl (Der philosophische Kritizismus, I. Bd. 3. Aufl. 1928) hat darauf hingewiesen, daß in der Katalyse ein besonderer Fall der Auslösung vorliegt, bei welcher die übliche Definition: „Aktualisierung relativ großer freier Energiemengen durch Betätigung geringer Energiequantität" nicht zutrifft, da hier das auslösende Agens für die Energiegleichung des Gesamtvorganges überhaupt bedeutungslos ist. (In der Sigwart-Festschrift 1900 hatte Riehl noch ziemlich undeutliche Vorstellungen über die Verträglichkeit der Katalyse mit dem Energieprinzip geäußert.)

Ermöglichende bei Stoff- oder Temperaturkatalysen stets beteiligen" ...

Die Erörterung des Katalysebegriffes durch DRIESCH ist auf alle Fälle verdienstvoll, wenn sie auch erkenntnistheoretisch über R. MAYER und W. OSTWALD kaum wesentlich hinausführt[1]). Beachtlich ist auch das, was DRIESCH (S. 179) über die Rolle des Katalysators im Organischen sagt. Von den Fermenten heißt es, daß „die eigentliche Leistung eines beliebigen abgeschiedenen Fermentes keine Lebensleistung mehr ist ... Lebensleistungen liegen nur in der Bildung der Fermente oder des ‚Protofermentes' vor ... oder wenn das Lebende gleichsam selbst als Protoferment abgeschiedene Protofermente aktiviert. Soweit also wahre isolierbare Fermente in Frage kommen, liegt nur in deren Bildung das eigentlich Vitale." Schließlich ist nach DRIESCH zu fragen: „In welchem Sinne verhält sich das Lebende etwa selbst als Katalysator, und was heißt das? Oder auch, am unzweideutigsten: nach welchem Gesetz geschehen die chemisch-aggregativen Änderungen im Organismus, einschließlich der Fermentbildung und Fermentaktivierung?"

WILHELM WUNDT, dem schon von seinem persönlichen Umgange mit W. OSTWALD her die Katalyse geläufig sein mußte, hat sich mehrfach über diese geäußert. In dem Werke „Sinnliche und übersinnliche Welt" 1914 werden (von S. 63 ab) der Katalyse, vor allem der Biokatalyse, tiefgehende Betrachtungen gewidmet. „Die Komponenten der organischen Regulierungen lassen sich sämtlich auf katalytische Prozesse zurückführen, die ihrerseits Wirkungen der allgemeinen chemischen Affinitätskräfte unter besonderen Bedingungen sind. — Es sind die katalytischen Prozesse, die nicht bloß äußere Analogien zum Lebensprozeß bilden, sondern aus denen dieser nachweislich zu einem wesentlichen Teil selbst besteht"[2]). Der Organis-

---

[1]) Auf einzelne zeitbedingte, mißverständliche oder unzutreffende Angaben (z. B. hinsichtlich „katalysierender Wärme" oder „Temperaturkatalyse") näher einzugehen erübrigt sich. (Der Ausdruck „Temperaturkatalyse" wird erhellt durch W. OSTWALDS Satz: „Es gibt drei verschiedene Mittel, die chemische Reaktionsgeschwindigkeit zu beeinflussen: Temperatur, Konzentration und Katalyse.") Wichtiger ist, daß DRIESCH auch in seinen späteren Arbeiten den katalytischen Gedanken stets hochgehalten hat.

[2]) Ähnlich WILLSTÄTTER 1929: „Die unermeßliche Zahl chemischer Reaktionen in den lebenden Zellen wird durch die organischen Katalysatoren nach Richtung und Geschwindigkeit geregelt. Leben ist das Zusammenwirken enzymatischer Vorgänge." Daß auch in Hormonwirkung Katalyse anzutreffen sein kann,

mus, auch der Mensch, „ist den chemischen Stoffen gegenüber ein Katalysator großen Stiles, da er trotz der gewaltigen Veränderungen, die er an ihnen hervorbringt, selbst im Endeffekt unverändert bleiben kann“; ein Katalysator, zusammengesetzt „aus einer unzählbaren Menge elementarer Katalysatoren, die er selbst erzeugt.“

In der neuzeitlichen Naturphilosophie findet die Katalyse hauptsächlich durch BERNHARD BAVINK gebührende Beachtung[1]). In dem Kapitel „Physikalisch-chemische Grundlagen des Lebens“ wird die Biokatalyse in den Vordergrund gestellt. Der alte Satz von BERZELIUS über die „Tausende katalytischer Reaktionen“ im Organismus wird weitergeführt: „Wie bringen es die Organismen nun fertig, die in Frage kommenden chemischen Reaktionen so zu leiten, daß das gewünschte Ergebnis ... dabei heraus kommt? Wie macht es der Organismus, daß aus demselben Blut an der einen Stelle Hornsubstanz ..., an der anderen Muskelsubstanz, an einer dritten Knochensubstanz usw. abgelagert wird? — Eine erste wichtige Gruppe von Erscheinungen, die uns hier weiter hilft, wird gekennzeichnet durch das Stichwort ‚Katalyse‘. — Die große Frage bleibt natürlich hinter all diesem bestehen, woher es kommt, daß der Organismus im richtigen Augenblick gerade immer die passenden Katalysatoren einsetzt“ (S. 337 bis 339). „Wer gibt im richtigen Augenblick das Zeichen zum richtigen Einsatz?“ (S. 344, siehe auch S. 442). (BERZELIUS würde hierauf antworten: der spiritus rector des Körpers; E. v. HARTMANN: der unbewußte Wille; DRIESCH: die Entelechie; NIETZSCHE: der große Verstand des Leibes.)

In einem Aufsatz über „Steuermann Leben“[2]) beschäftigt sich neuerdings E. KRIECK mit der „natürlichen Katalyse“, der organischen Steuerung. „Der ganzheitliche Organismus schafft und steuert

hat OSTWALD schon in seinem Nobelpreis-Vortrag von 1911 betont; die Funktionen der Schilddrüsensekrete nennt er „ein ausgezeichnetes Beispiel für die Tätigkeit der Katalysatoren“. Bald darauf (1913) hat W. NERNST auch Vitamine als Katalysatoren angesprochen. In einer Anmerkung zu seinem Vortrage „Die Bedeutung des Stickstoffs für das Leben“ (Schriften und Vorträge des Deutschen Museums) heißt es: „Die Wirksamkeit der Vitamine kann wegen ihrer geringen Menge nur rein katalytischer Natur sein.“ (Siehe hierzu jedoch auch STAUDINGER.) Wie weit HORSTMANNS und OSTWALDS „Autokatalyse“-Begriff heute in das Gebiet der Lebensvorgänge vordringt, zeigt deutlich ein Aufsatz von PASCUAL JORDAN, Naturwiss. **1941**, 89.

[1]) B. BAVINK, a. a. O. (Anm. 2), S. 329ff. [2]) ERNST KRIECK, „Volk im Werden“ **1940**, 164.

seine Teilvorgänge, er bereitet sich seine Antitoxine, Immunitätsstoffe, Hormone, Vitamine, seine Wirk- und Triebstoffe wie seine Regler, holt sich das nötige Material dazu bei und bereitet es zu.“ Weiter heißt es, durchaus im Sinne von ROBERT MAYERS „Auslösungskausalität“: „Die Analogie zwischen der Steuerung natürlicher und geschichtlicher Vorgänge ist vollkommen. In den geschichtlichen Vorgängen ist die katalytische Steuerung indessen an das Bewußtsein, an die ‚Freiheit‘ der steuernden Menschenkräfte gebunden. Das ist der wesentliche Unterschied zu den Naturvorgängen.“ Schließlich über „politisch-geschichtliche Katalyse“: „So steuert Wirtschaftspolitik die Wirtschaft, ohne selbst Wirtschaft zu sein; Politik ist der Katalysator der Geschichte“[1]).

Letzte Ausblicke.

„Es folgt ..., daß die schlechte (d. h. inhaltslose) Metaphysik durch die bessere zu ersetzen ist.“
Bernhard Bavink.

Was bisher über Philosophisches in der Katalyse, Katalytisches in der Philosophie gesagt wurde, betraf vorwiegend Erkenntnistheorie, d. h. die Frage einer logischen Einordnung der katalytischen Verursachung in den Gesamtbegriff der Naturkausalität (des Wirkens in der Natur)[2]). Dabei zeigte sich eine Art Wechsel-

[1]) Auch von einer „katalytischen Wirkung der Kunst“ wird geredet (W. OSTWALD). BAVINK führt folgende „geistige Katalyse“ an: Die nordische Komponente aktiviert in der Rassenmischung mit alpiner oder dinarischer Rasse die Fähigkeiten jener, gewissermaßen „wie ein Katalysator einen chemischen Prozeß“ (S. 656).

Bei ERICH BECHER, W. BURKAMP, A. WENZL spielt die Katalyse kaum eine wesentliche Rolle. In EISLERS Wörterbuch der philosophischen Begriffe, 4. Aufl. 1927 heißt es lediglich: „Katalysatoren sind Stoffe, welche den zeitlichen Verlauf eines chemischen Prozesses beeinflussen, ohne durch diesen eine bleibende Änderung zu erfahren. Nach OSTWALD von Wichtigkeit für die Lebensprozesse (Abh. u. Vortr. III, 254 ff. WUNDT, Sinnliche und übersinnliche Welt, S. 63)“.

[2]) Schon die weitreichende Bedeutung der „katalytischen Kausalität“ als einer „Anlaßkausalität“ läßt erkennen, wie unberechtigt es ist, wenn in manchen Kreisen von „Akausalität“ schlechthin nur deswegen geredet wird, weil bestimmte vorgefaßte Meinungen mechanistischer Art im subatomaren Gebiet versagen. Jene „Akausalität“ ist in Wirklichkeit nur „Amechanität“ (im Sinne der klassischen Mechanik). „Der Streit um die Geltung der Kausalität in der Naturwissenschaft ist bis zu einem gewissen Grade müßig. Auch wenn nach unseren heutigen Anschauungen manche Naturgesetze einen statistischen Charakter besitzen, so kann dies nichts daran ändern, daß alle naturwissenschaftliche Forschungsarbeit auf der

wirkung von Wissenschaft und Philosophie, im Geben und Nehmen. Alles Philosophieren aber strebt über die Grenzen des positiv Gewußten hinaus in das Gebiet der Zielwertung und Sinndeutung und wird so schließlich zur Metaphysik — oder Metapsychik, trotz aller positivistischen Warnungen und Verbote. „Der Fisch kann nur im Wasser schwimmen, nicht in der Erde; aber er kann doch mit dem Kopfe gegen Boden und Wände anstoßen" (Fr. A. Lange). Es ist noch kurz zu erörtern, ob auch bei diesem „An die Wand-Stoßen" oder „Über den Zaun-Schauen" die Katalyse eine Rolle spielt.

Den Ansatzpunkt bildet Robert Mayers Nebeneinanderstellung der physischen Katalyse und der psychischen Willensbetätigung, die beide dem Begriff „Auslösung" oder „Veranlassung", d. h. einer nichtenergetischen Richtkraft untergeordnet werden. Bildhaft kann man, wie wir gesehen haben, Triebimpulse und Willensmotive ohne weiteres als „psychische Katalysatoren" bezeichnen, da sie mit dem chemischen Katalysator das Merkmal des Veranlassens, Lenkens und Regelns gemein haben. Stufenförmig schließen sich im Gebiet der Auslösung, des bloßen Anlasses oder Anstoßes aneinander Katalyse, Reizwirkung (Erregung, Verstärkung, Steuerung) und Willenswirkung (Suggerier- und Befehlsgewalt). Die Katalyse wird das physische Modell des Willens, der Wille das psychophysische Gegenbild der Katalyse. Der spezifische Katalysator entspricht dem jeweiligen Willensmotiv als Antrieb (Impuls), das reaktions„willige" chemische System oder „Substrat" dem arbeitsbereiten psychophysischen Gesamtzustande des Organismus. Auch die Autokatalyse kann als Modell für organismische Erscheinungen dienen. W. Ostwald stellt Beziehungen fest zwischen einem Vorgange autokatalytischer Auflösung von Metallen in Salpetersäure und der Fiebererscheinung, sowie Gewöhnung und Gedächtnis (siehe auch E. Herings „organisches Gedächtnis"), schließlich organischem Wachstum, Regeneration und „Überheilung". Es gibt sogar „psychische Selbstverstärkung" (nach v. Weizsäcker).

Folgt man nun den von Schopenhauer in seiner Abhandlung „Über den Willen in der Natur" (1836) gegebenen metaphysischen

---

Annahme kausaler Zusammenhänge in der Natur aufbaut" (C. Bosch, Naturwiss. **1934**, Anhang S. 22). Siehe auch K. Groos, Zur Frage des ursachlosen Geschehens. Zschr. f. Deutsche Kulturphilos. **7** (1940) 25. Ferner A. Mittasch, Kausalismus und Dynamismus, nicht Mechanismus! Forsch. u. Fortschr. **1938**, 127; sowie Hantzsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931) 667 über „Mechanismus und Chemismus".

Leitlinien, so kann man bei einer Ausdehnung des Willensbegriffes auf sämtliche Kraftäußerungen in der Natur auch in dem katalytischen Geschehen — auf organischem wie auf anorganischem Gebiet — eine Art primitiver „Willensäußerung“ sehen. Die Ähnlichkeit wird zur Gleichsetzung: „der Wille ist die Kraft“. Dabei muß jedoch beachtet werden, daß „der Begriff Wille eine größere Ausdehnung erhält als er bisher hatte“, und daß der „vom Erkennen geleitete“ und „nach Motiven sich äußernde“ Wille von Tieren und Menschen nur „die deutlichste Erscheinung“ eines sich dauernd in unendlich mannigfacher Weise betätigenden Urwillens in der Natur darstellt. Es ist überall „in allen Kräften der anorganischen und allen Gestalten der organischen Natur einer und derselbe Wille, der sich offenbart.“

Es wäre an SCHOPENHAUER gewesen, „metapsychisch“ den Erscheinungen der Katalyse eine „Innerung“, d. h. ein inneres Wesen zuzuschreiben, das in Wahrheit ein urtümliches Willenswesen sein müsse. In den Verwicklungen der Wirk- und Reizstoffbetätigung und ebenso bei der Auswirkung höherer Impulse des Nervensystems wäre dann der niedere „Einzelwille“ des Katalysators in den Dienst eines übergeordneten Körperwillens, der seelischen Zentralmonade, der ganzheitlich wissenden und wollenden Entelechie des lebenden Körpers gestellt[1]). Der Satz von WUNDT, daß der Organismus „ein

[1]) Ähnlich L. R. GROTE: „Der Organismus schafft sich selbst Katalysatoren und beseitigt überflüssige.“ Von W. OSTWALD war (1901) als Kennzeichen des Lebens genannt worden: „Eine selbsttätig geregelte Beschaffung und Verwendung der chemischen Energie für die Betätigung, Erhaltung und Regelung des Lebewesens.“ Gemäß W. OSTWALDS Schrift „Chemische Theorie der Willensfreiheit“ (1894) besteht in der katalytisch — also auch biokatalytisch — gegebenen Möglichkeit, das Reaktionszeitmaß zu bestimmen, das physische Mittel dafür, daß der Wille „das Zeitmaß psychischer Vorgänge zu regeln vermag“; hiermit sei die Empfindung der Willensfreiheit verbunden (von einer Richtunggebung, einer Wahl wird nicht unmittelbar gesprochen).

DRIESCHS „Suspendierungstheorie“, die der Entelechie ein gewisses „Vetorecht“ in bezug auf energetische Umsetzungen im Organismus zubilligt, steht zu dem katalytischen Auslösungsbegriff in unverkennbarer Beziehung; das Gegenstück zu auslösen, anfachen, antreiben, einschalten, einleiten, hervorrufen, Weisung geben ist ja hemmen, bremsen, unterdrücken, ausschalten, aufheben, „suspendieren“. Siehe auch A. WENZL, Wissenschaft und Weltanschauung **1936**, S. 200; W. OSTWALD, „Der Wille und seine physische Grundlegung“, Scientia **1911**, 364; A. MITTASCH, „Was hat ROBERT MAYERS Kausallehre dem Juristen zu bieten?“ Arch. f. Rechts- u. Sozialphilosophie **33** (1940) 236; „Gedanken über das Wirken in der

Katalysator großen Stiles“ sei, enthält dann nicht mehr lediglich eine Analogie äußerer Art, sondern bekommt tieferen Wahrheitssinn. Für das Energiegetriebe der Welt — das zugleich ein universelles Willensgetriebe darstellt — gibt es danach eine Abstufung oder Staffelung des Eingreifens, Veranlassens und Richtens, von den einfachen Auslösungen nach Art der chemischen Katalyse bis zu anerkannt seelischer und überseelischer Führung, als „Katalysen“ hoher und höchster Ordnung. —

In zielbewußter Arbeit ist von der physikalisch-chemischen Wissenschaft in den vergangenen 50 Jahren ein mächtiges Gebäude chemischer Reaktionskinetik errichtet worden, mit einem ganzen Stockwerk katalytischer Forschung. Unser rüstiger Siebzigjähriger Max Bodenstein hat durch Jahrzehnte unermüdlich hochbedeutsame und unvergängliche Beiträge hierzu geliefert[1]). Möge ihm, der so fest auf dem Boden der Tatsachen steht, ein Ausflug in das luftige Reich der Philosophie, als Beitrag zur Feier von seinem ältesten Schüler in freundschaftlicher Verehrung geboten, nicht unwillkommen sein!

Natur“, 28. Jahrbuch der Schopenhauer-Gesellschaft, 1941, S. 70. „Entelechie wirkt katalysatorartig, richtunggebend und lenkend, indem sie in das Substrat eingeht und doch von ihm verschieden bleibt“ („Katalytische Verursachung im biologischen Geschehen“, 1935, S. 91). Katalysator, Entelechie, Wille sind gewissermaßen „unbewegte Beweger“.

[1]) Die einheitliche große Linie in Bodensteins Werk zeigt sich äußerlich schon darin, daß der Titel der Habilitationsschrift von 1894: „Gasreaktionen in der chemischen Kinetik“ in einer zusammenfassenden Abhandlung von 1937 (Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 17) wiederkehrt.

Mehr Vorsicht mit Quecksilber!

Von

Alfred Stock.

(Eingegangen am 29. 3. 41.)

Immer wieder treten in chemischen und physikalischen Laboratorien chronische *Hg*-Vergiftungen auf und beweisen, daß in diesen vom *Hg* besonders bedrohten Arbeitsstätten trotz aller Warnungen die Gefährlichkeit des tückischen Giftes noch nicht genügend beachtet wird. Wir haben sie, auf Grund eigener böser Erfahrungen und Hunderter uns bekanntgewordener Vergiftungsfälle, seit 15 Jahren zum Gegenstand eingehender Untersuchungen gemacht. Zusammenfassende Berichte erschienen vor einigen Jahren in medizinischen Zeitschriften (I, II[1])), die den genannten Kreisen weniger zugänglich sind. Die heutige Veröffentlichung wendet sich an Chemiker und Physiker.

Daß *Hg* zu den schwersten Metallgiften gehört, weiß auch der Laie. In löslicher Form, z. B. als Sublimat, dem Körper zugeführt, wirkt es schon in wenigen Zehntelgrammen tödlich. Kleinere Mengen verursachen auf die Dauer chronische Vergiftungen, wie sie auch beim Blei und anderen Schwermetallen vorkommen und neben dem Nervensystem hauptsächlich Nieren und Leber schädigen. Durch den Mund aufgenommenes metallisches *Hg* ist wegen seiner Unlöslichkeit selbst in großen Mengen ziemlich ungefährlich.

Die Vergiftung, welcher mit metallischem *Hg* Arbeitende ausgesetzt sind, ist anderer, besonderer Art. Sie beruht auf der Eigenschaft, die das *Hg* vor sämtlichen Metallen auszeichnet: seiner Flüchtigkeit. Sein Dampfdruck bei gewöhnlicher Temperatur ist zwar nur klein (etwa $^1/_{1000}$ Torr); immerhin enthält 1 m^3 bei Zimmertemperatur mit *Hg* gesättigte Luft 15 mg *Hg*. Einatmen einer solchen Luft führt zu schwerster akuter Erkrankung und zum Tode. Viel, viel kleinere *Hg*-Gehalte aber, die nicht nach Milligrammen, sondern nach γ *Hg*/m^3 Luft zählen, verursachen bei langer Einwirkung die chronische *Hg*-Dampf-Vergiftung, von der im folgenden die Rede ist. Wegen

[1]) Die römischen Ziffern beziehen sich auf das Verzeichnis der Veröffentlichungen am Schluß dieser Mitteilung.

der wenig spezifischen Symptome und der dadurch erschwerten Diagnose war sie vor unseren Arbeiten der Ärztewelt kaum bekannt. Für die Medizin ist sie die „leichteste Form" der chronischen *Hg*-Vergiftung, für den von ihr Betroffenen aber wegen ihrer nervös-psychischen, die geistige Arbeitskraft hemmenden Erscheinungen von schwerster, oft niederschmetternder Wirkung. Nach unseren Befunden (vgl. III) kommt sie dadurch zustande, daß das eingeatmete *Hg* großenteils bereits in den obersten Luftwegen absorbiert wird und in der benachbarten Hypophyse, dieser trotz ihrer Kleinheit so wichtigen Drüse, vielleicht auch in anstoßenden Hirnteilen Störungen verursacht. So erklärt sich die auffallende Wirkung der winzigen *Hg*-Mengen. Durch den allgemeinen Kreislauf (Magen, Lungen) dem Körper zugeführt, sind hundert-, selbst tausendfach größere *Hg*-Mengen viel harmloser.

Den Lesern dieser Zeitschrift braucht nicht gesagt zu werden, ein wie unentbehrliches Hilfsmittel *Hg* in physikalischen und physikalisch-chemischen Laboratorien ist. Sie wissen auch aus eigener Erfahrung, wie leicht trotz aller Vorsicht das flüssige Metall verschüttet und verspritzt wird und wie es sich dann in staubfeinen Kügelchen verteilt, die wegen der geringen Flüchtigkeit nur äußerst langsam verdampfen.

Für unsere Untersuchungen, bei denen Tierversuche und Analysen von Leichenteilen eine wichtige Rolle spielten, bedurfte es zunächst der Ausarbeitung eines mikroanalytischen Verfahrens zur zuverlässigen Bestimmung kleinster *Hg*-Mengen bis hinunter zu 0·01 γ (vgl. IV) in organischem Material und in der Luft (V). Das *Hg* wird dabei nach Zerstörung der organischen Substanz schließlich als ein Metallkügelchen isoliert, dessen Gewicht sich aus dem mikroskopisch bestimmten Durchmesser ergibt; bei der Luftanalyse schlägt man das *Hg* zunächst aus einigen hundert Litern Luft durch Kühlung nieder.

Die Symptome der chronischen Vergiftung sind für längere Zeit fast nur nervös-psychisch. Unter Müdigkeit, leichtem Schwindelgefühl, Niedergeschlagenheit, gelegentlichem Kopfschmerz tritt eine Herabsetzung der Denkfähigkeit, besonders auch des Gedächtnisses ein. Man glaubt „ein Brett vor dem Kopf zu haben", erinnert sich sonst geläufiger Namen und Zahlen nicht, hat bei mathematischen Aufgaben ungewohnte Schwierigkeiten. Im Laufe der Zeit verstärken sich diese Erscheinungen, so daß die geistige Leistung aufs schwerste,

manchmal bis zur Berufsunfähigkeit beeinträchtigt wird. Die körperliche leidet dabei kaum. Physische Symptome stellen sich erst später nach und nach ein: Tremor der Finger, Katarrhe in Nase und Rachen, Entzündungen im Mund und am Zahnfleisch (Zahnfleischtaschen, Zahnfleischbluten, Lockerung von Zähnen), vermehrter Speichelfluß, vereinzelte Durchfälle, verstärkter Harndrang, rheumatische Schmerzen, Ekzeme usw. Wie schon erwähnt, ist die Diagnose der chronischen *Hg*-Dampfvergiftung oft schwierig (siehe I). Die Bestimmung des *Hg*-Gehaltes des Harnes kann dabei helfen, ohne jedoch immer eine Entscheidung zu bringen (vgl. VI).

Hat die Vergiftung eingesetzt, so steigert sich bei weiterer Einwirkung von *Hg*-Dampf die Anfälligkeit gegenüber dem Gifte allmählich bis zu einer ganz außerordentlichen Überempfindlichkeit (Allergie). Darin liegt die Hauptgefahr. Ist es schon zu dieser Überempfindlichkeit gekommen (eine angeborene scheint es nicht zu geben), so genügen die winzigsten, sonst noch nicht schädlichen *Hg*-Mengen in der Luft, wie sie in fast allen chemischen und physikalischen Laboratorien vorhanden sind, zur Auslösung der Vergiftungserscheinungen, zumal der nervös-geistigen. Vom Urlaub erfrischt zurückgekehrt, spürt der Betroffene schon nach wenigen Tagen oder gar Stunden Aufenthalt im Laboratorium die alten Beschwerden wieder, die Benommenheit, die Mattigkeit, die Verstimmung. Ist es nicht möglich, sich dem *Hg*-Dampf zu entziehen, so bleibt manchmal nichts übrig, als seine Tätigkeit völlig umzustellen, wie es z. B. Wilhelm Ostwald tat (vgl. I, S. 394) und wie ich selbst es auch tun mußte.

Besondere praktische Bedeutung hat die Frage: Welche *Hg*-Gehalte der Luft sind schädlich? Wir haben sie, mit Hilfe der besseren Analysenverfahren und in Zusammenarbeit mit Medizinern, mit Sicherheit endgültig dahin beantwortet (siehe I): viel kleinere *Hg*-Mengen, als man früher annahm, als im Schrifttum angegeben wurde und auch heute noch oft angegeben wird! 2 bis 3 γ *Hg*/m^3 Luft veranlassen auch bei jahrelangem Aufenthalt noch keine nennenswerten Beschwerden und keine *Hg*-Überempfindlichkeit. Dies ist etwa die Grenze der Unschädlichkeit. In Räumen mit 10 bis 20 γ *Hg*/m^3 Luft erkrankt die große Mehrzahl der darin täglich mehrere Stunden Arbeitenden nach einigen Wochen deutlich mit nervös-psychischen und physischen Symptomen. Wenn es auch hier wie bei allem biologischen Geschehen individuelle Verschiedenheiten gibt, so sind sie verhältnismäßig klein und selten. An derselben Stelle

Beschäftigte unterliegen der Vergiftung ziemlich gleichmäßig. Besteht schon *Hg*-Überempfindlichkeit, so schadet bereits ein *Hg*-Gehalt von 1 γ/m^3, ja von wenigen $^1/_{10}\,\gamma$. Es gibt wohl kein anderes Gift, das in so winzigen Spuren den Organismus derartig beeinträchtigt. Verständlich ist dies nur durch die örtliche Wirkung an der Einatmungsstelle. Auf dem Umwege über den Kreislauf wäre es unbegreiflich.

Auf die Heilung der *Hg*-Vergiftung sei hier nicht näher eingegangen (siehe I, II). Die wichtigste Maßnahme ist die völlige Unterbindung jeder weiteren *Hg*-Dampf-Aufnahme, wobei auch an die Amalgamzahnfüllungen gedacht werden muß. Das *Hg*, das in einzelnen Organen (Niere, Hypophyse, Leber, vgl. III) gespeichert und hartnäckig zurückgehalten wird, verläßt den Körper nur langsam, und nur langsam verschwinden auch die Vergiftungserscheinungen. Ganz besonders hat sich natürlich vor *Hg*-Dampf zu hüten, wer die ersten Anzeichen der Vergiftung verspürt, damit es nicht zur Überempfindlichkeit kommt.

Wie kann sich der Physiker, der Physikochemiker vor der *Hg*-Vergiftung schützen? Er muß das *Hg*, mit dem viele fast wie mit Wasser umgehen, als das gefährliche Gift behandeln, das es ist und als das es von unseren vorsichtigeren Vorgängern, z. B. von Bunsen, behandelt wurde. Man muß sich hüten, Kleidung, Hände, Fingernägel mit *Hg* zu beschmutzen. Der *Hg*-Gehalt der Luft in den Arbeitsräumen muß unter der Schädlichkeitsgrenze von 2 bis 3 γ/m^3 bleiben. Ratschläge für die Einrichtung von „*Hg*-Arbeitsräumen" und über das Umgehen mit *Hg* gaben wir früher (VII). Hier sei noch auf die Jodkohle, eine mit Jod beladene Aktivkohle (Auergesellschaft, Berlin N 65; vgl. VIII, IX), hingewiesen, die *Hg*-Dampf bindet. Eine mehrere Millimeter starke Schicht, auf *Hg* gestreut, verhindert für Monate das Übergehen von *Hg*-Dampf in die Luft. Stark *Hg*-haltigen Gasen, wie sie z. B. aus *Hg*-Dampf-Pumpen entweichen, entzieht man vor dem Eintreten in den Arbeitsraum das *Hg* durch eine längere Schicht Jodkohle. Deren Erschöpfung kann man mit *Hg*-Prüfröhrchen (Drägerwerk, Berlin W 35; $AuCl_3$ auf Kieselsäuregel) erkennen, die sich in Berührung mit *Hg*-Dampf schwärzen. Leider ist die Empfindlichkeit dieser und anderer vorgeschlagener Reagenzien, sowie auch der physikalischen Verfahren zum Nachweis von *Hg*-Dampf nicht so groß, daß sich damit *Hg*-Dampf-Gehalte von einigen γ/m^3 bestimmen ließen. Es sei hervorgehoben, daß Überschichten von *Hg*-Flächen mit Wasser oder organischen Flüssigkeiten — entgegen einer oft geäußerten

Ansicht — das Verdampfen von *Hg* nicht verhindert, ja nicht einmal sehr verlangsamt (vgl. X).

Auch $HgCl_2$ ist, obgleich sein Dampfdruck nur etwa $^1/_{1000}$ von dem des *Hg* beträgt, flüchtig genug, um ebenfalls als Dampf Vergiftungen zu bewirken, die mit der *Hg*-Dampf-Vergiftung übereinstimmen. Wie wir kürzlich fanden (XI), lassen selbst sehr verdünnte wässerige $HgCl_2$-Lösungen überraschend schnell $HgCl_2$ abdunsten, weil sich auf ihrer Oberfläche ein molekularer $HgCl_2$-Film bildet. Auch diese Tatsachen sind zu beachten, wenn die Luft im Arbeitsraum *Hg*-frei gehalten werden soll.

Ein wichtiges Kapitel ist die Entquecksilberung *Hg*-verseuchter Arbeitsräume. Auch hierfür gaben wir (VII) schon Fingerzeige. Wir hatten kürzlich Gelegenheit, weitere lehrreiche Erfahrungen zu sammeln. Unser Laboratorium übersiedelte vom Reichsgesundheitsamt, wo ihm *Hg*-freie Räume zur Verfügung gestanden hatten, in ein kleines, eingeschossiges Gebäude, das, rings frei, zwischen den Kaiser-Wilhelm-Instituten für Physikalische Chemie und für Chemie (Abstand: 40 bis 50 m) liegt. Der Raum, in dem unsere *Hg*-Mikroanalysen ausgeführt werden, hatte seit Jahren für chemische, *Hg* benutzende Arbeiten gedient. Bei nur 45 m³ Luftraum ist er an eine sehr kräftige Entlüftungsanlage angeschlossen. Ehe wir ihn bezogen, war der *Hg*-Gehalt der Luft ohne Entlüftung 6 γ/m^3; bei voll laufendem Ventilator ließ er sich günstigstenfalls bis auf 0·4 γ/m^3 herabsetzen. Solche *Hg*-Mengen machen Analysen, bei denen es um hundertstel γ *Hg* geht, unmöglich. Flüssigkeiten nehmen im Laufe der Analysen *Hg* aus der Luft auf; aufbewahrte Geräte adsorbieren es. Der Raum wurde einer gründlichen „Sanierung" unterzogen. An die Stelle des Holzfußbodens kam Linoleum auf Zementunterlage. Wände und Decke erhielten neuen Anstrich. Die Einrichtungsgegenstände wurden gesäubert. Diese Maßnahmen genügten noch nicht. Die Hauptschuld daran trug, wie sich zeigte, der alte große Arbeitstisch. Analysen seines Holzes ergaben je 1 g: Oberfläche der Platte 1100 bis 2000 γ *Hg* (!), 1 mm unter der Oberfläche entnommene Späne 40 γ, Boden der Schränke 165 γ, Durchschnittsproben der Schubladen 370 γ. Nach Ersetzen des Tisches durch einen neuen sank der *Hg*-Gehalt der Luft (ohne Ventilation) auf 0·8 γ/m^3. Durch Streichen der Raumwand und -decke mit einer undurchlässigen Lackfarbe ließ er sich noch weiter herunterdrücken, so daß die Luft auch bei Ausschaltung des Ventilators jetzt nur noch gegen 0·1 γ Hg/m^3 enthält.

Damit ist die unterste Grenze des Möglichen erreicht. Es fand sich nämlich, daß auch die äußere, von der Ventilationsanlage angesaugte Luft wegen der Nachbarschaft der beiden chemischen Institute meist nicht *Hg*-frei ist. Im Freien vorgenommene Luftanalysen ergaben *Hg*-Abwesenheit nur, wenn die großen Instituts-Entlüftungsanlagen außer Betrieb waren. Im übrigen fanden wir 0·03 bis 0·13 γ Hg/m^3, in Abhängigkeit von den Witterungsverhältnissen. Waren diese besonders ungünstig (Wind aus der Richtung der Institute; hohe Außentemperatur, so daß die auf den Dächern abströmende Luft schnell zu Boden sank), so stieg der *Hg*-Gehalt in einigen Fällen auf 0·3 γ/m^3, einmal sogar auf 0·37 γ/m^3.

Vermerkt sei, daß der Versuch, das *Hg* im Arbeitsraum durch Behandeln mit H_2S[1]) unflüchtig und unschädlich zu machen, kein gutes Ergebnis hatte, abgesehen von den Unzuträglichkeiten, die H_2S für Metallteile, Reagenzien usw. bringt.

Der Umstand, daß die Luft in unserem jetzigen Arbeitsraum nicht ganz *Hg*-frei zu bekommen ist, erfordert besondere Maßnahmen bei der *Hg*-Mikroanalyse, worüber demnächst an anderem Orte berichtet werden soll.

Hoffentlich trägt diese Mitteilung dazu bei, daß die *Hg*-Gefahr in den physikalischen und chemischen Laboratorien noch mehr bekannt wird. Lehrbücher, Praktika, Dozenten, Institutsleiter sollten eindringlicher darauf hinweisen; letztere auch in ihrem eigensten Interesse, um sich die Leistungsfähigkeit ihrer Mitarbeiter zu erhalten. Eine allgemeine Warnung „*Hg* ist ein Gift, also Vorsicht!" genügt nicht. Alle Physiker und Chemiker, besonders der Nachwuchs, müssen mit den wichtigsten Tatsachen der chronischen *Hg*-Dampf-Vergiftung vertraut gemacht werden, mit der Kleinheit der schädlichen *Hg*-Mengen, mit den Vorsichtsmaßregeln, mit den ersten nervös-psychischen Erscheinungen der Vergiftung, vor allem aber mit der drohenden Entwicklung der *Hg*-Überempfindlichkeit, die für den Betroffenen zur Schicksalsfrage werden kann.

Bei genügender Vorsicht läßt sich die Vergiftung vermeiden.

Daß eine lebenslange Arbeit im physikalisch-chemischen Laboratorium den Anfechtungen des Merkurius trotzen kann, zeigt der

[1]) Russische Chemiker (vgl. Rev. Sci. Instrum. **10** (1939) 68) empfahlen für diesen Zweck, über Nacht H_2S-Wasser aufzustellen. Wir hielten den Raum über Sonntag unter der Einwirkung eines kräftigen Stromes von feuchtem H_2S.

Forscher, dem diese Festschrift gewidmet ist und der zur Freude seiner Freunde und Fachgenossen mit ungetrübter Arbeitsfrische in sein achtes Lebensjahrzehnt eintritt.

Erwähnte Veröffentlichungen:

I. A. Stock, „Die chronische Quecksilber- und Amalgamvergiftung", Arch. Gewerbepathol. u. Gewerbehygiene **7** (1936) 388. Dort Verzeichnis aller unserer bis dahin veröffentlichten *Hg*-Arbeiten.

II. Dasselbe, Zahnärztl. Rundschau **48** (1939) 371 und 403.

III. A. Stock, „Der Quecksilbergehalt des menschlichen Organismus", Biochem. Z. **304** (1940) 73.

IV. A. Stock und N. Neuenschwander-Lemmer, „Die mikrometrische Bestimmung des Quecksilbers", Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938) 550.

V. A. Stock und F. Cucuel, „Die Bestimmung des Quecksilbergehaltes der Luft", Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 122.

VI. A. Stock und F. Cucuel, „Der Quecksilbergehalt der menschlichen Ausscheidungen und des menschlichen Blutes", Z. angew. Ch. **47** (1934) 641.

VII. A. Stock, „Über das Umgehen mit Quecksilber", Z. angew. Ch. **42** (1929) 999.

VIII. A. Stock, „Jodkohle als Schutz vor Quecksilberdampfvergiftung", Z. angew. Ch. **47** (1934) 64.

IX. K. E. Pütter und M. Hirsch, „Jodkohle als Filtermaterial für Atemschutzgeräte gegen Gefährdung durch Quecksilberdampf", Z. angew. Ch. **47** (1934) 184.

X. A. Stock, „Über Verdampfung, Löslichkeit und Oxydation des metallischen Quecksilbers" (nach Versuchen von F. Cucuel, F. Gerstner, H. Köhle und H. Lux), Z. anorg. allg. Chem. **217** (1934) 241.

XI. A. Stock, „Grenzschichtenerscheinungen und die mikroanalytische Quecksilberbestimmung", Ber. dtsch. chem. Ges. **72** (1939) 1844.

Berlin-Dahlem, Laboratorium Stock.

Zur Theorie der Passivitätserscheinungen. XXXIII.

Über den Zusammenhang zwischen anodischem Verhalten und der Korrosion mit Potentialschwingungen des Eisens in Chromsäure-Schwefelsäurelösungen.

Von

W. J. Müller und E. Löw.

(Mit 6 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 28. 3. 41.)

Die theoretischen Grundlagen der Erklärung von Potentialschwingungen werden auf Grund der Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle besprochen und die Resultate der Versuche von M. KARSCHULIN durch Untersuchungen über das anodische Verhalten von Eisen in Chromsäure-Schwefelsäurelösungen und Untersuchungen über die Korrosion von Eisen in solchen Mischungen ergänzt. Auf Grund dieser Untersuchungen und Anwendung der Zeitgesetze der Bedeckungspassivität auf die Versuche von M. KARSCHULIN wird gezeigt, daß die Potentialschwingungen einen Vorgang von periodischer Bedeckung der frei liegenden Eisenfläche darstellt.

In einer Reihe von Arbeiten hat sich M. KARSCHULIN[1]) mit den Potentialschwankungen beschäftigt, welche eintreten, wenn Eisen in eine Lösung, welche Schwefelsäure und Chromsäure in bestimmten Verhältnissen enthält, eintaucht. Die Konzentration der Chromsäure, bei welcher die Schwingungen eintreten, ist ziemlich eng begrenzt, hängt von der Konzentration der Schwefelsäure ab und steigt mit der Konzentration der Schwefelsäure an. Die Erklärung, die KARSCHULIN für die Erscheinung gibt, geht prinzipiell dahin, daß das Potential des Eisens durch die Anwesenheit der oxydierenden Substanzen beeinflußt wird und daß diese durch die Diffusionsverhältnisse wechseln. Diese Erklärung ist mit unseren Erfahrungen über die Potentialeinstellung von Eisen in sauren, oxydierenden Lösungen nicht in Einklang zu bringen. Wir haben z. B. gefunden, daß in einer Ferrisalz enthaltenden Schwefelsäure sich das normale Eisenpotential[2]) einstellt, welches, beim Bewegen der Lösung einer Veredlung entsprechend dem motorelektrischen Effekt[3]), um wenig ansteigt.

---

[1]) M. KARSCHULIN, Z. Elektrochem. **40** (1934) 174, 559; **42** (1936) 722.
[2]) W. J. MÜLLER und O. LÖWY, Mh. Chem. **49** (1928) 47.
[3]) W. J. MÜLLER, Mh. Chem. **69** (1936) 437.

Bei anodischer Polarisation von Eisen, aber auch von vielen anderen Metallen, treten solche Potentialschwingungen, wie besonders E. S. HEDGES[1]) gezeigt hat, ebenfalls auf. Wird eine frei hängende oder in einem gerührten Elektrolyten befindliche Eisenelektrode mit steigenden Stromdichten beansprucht, so beachtet man folgendes, wobei zur Charakterisierung des Verhaltens die „Passivierungszeit" benutzt wird. Als Passivierungszeit wird die Zeit bezeichnet, welche vom Einschalten des Stromes bis zur erfolgten Passivierung, die durch einen plötzlichen Potentialanstieg oder einen entsprechenden Stromabfall angezeigt wird. Für eine „geschützte Elektrode", bei welcher Diffusions- und Konvektionserscheinungen weitgehend vermieden sind, gilt für die Passivierungszeit das i_0, t_p-Gesetz

$$t_p = B\left(\frac{i_0}{F_0}\right)^{-n},$$

wo i_0/F_0 die Anfangsstromdichte, t_p die Passivierungszeit, n und B die Konstanten bedeuten[2]). Das Gesetz beruht auf der Tatsache, daß nach Eintritt der Sättigung die gesamte in Lösung gehende Menge Metallion minus der durch Überführung abwandernde als Salzschicht auf der Metalloberfläche sich niederschlägt und somit diese bedeckt. Durch die Bedeckung tritt zu dem Widerstand in den Poren noch der Widerstand in den Poren der bedeckenden Schicht, wodurch eine Potentialverschiebung des gemessenen Potentials von der Größe $i \cdot w_p$ eintritt, wo i die Stromstärke, w_p den Widerstand in den Poren bedeutet.

An einer frei hängenden oder bewegten Elektrode kann natürlich nicht die gesamte in Lösung gehende Ionenmenge zur Deckschichtbildung beitragen, weil ein Teil der in Lösung gehenden Metallionen durch Konvektion aus der Grenzschicht-Metall-Lösung entfernt wird. Dies läßt sich mathematisch folgendermaßen darstellen: Die Menge Metallion, welche zur Deckschichtbildung beitragen kann, ist nach früheren Feststellungen gegeben durch die Gleichung:

$$dm = K(1-u)\,i\,dt,$$

wo dm die deckschichtbildende Salzmenge, K das entsprechende elektrochemische Äquivalent derselben, u die Überführungszahl des Anions, i die Stromstärke und dt die entsprechende Zeit bedeutet. An einer hängenden oder bewegten Elektrode fließt nun dauernd

[1]) E. S. HEDGES, Protective Film on Metals. London 1932. [2]) W. J. MÜLLER, Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle und ihre experimentelle Begründung. Berlin 1933.

Salzlösung ab. Da die Konzentration in unmittelbarer Nähe des Metalles konstant gesetzt werden kann, können wir in erster Annäherung die auf diese Art fließende Menge mit $K' \cdot dt$ bezeichnen, wo K' eine Konstante ist, welche von der Lage und besonders von den Bewegungsverhältnissen der Lösung gegen die Anode abhängt. Wir erhalten daher für die deckschichtbildende Menge dm' die Gleichung:

$$dm' = [K(1-u)i - K']dt,$$

für welche folgende Fälle eintreten können:

1. $K(1-u)i > K'$. In diesem Fall tritt Bedeckungspassivität ein, weil die gebildete Metallsalzmenge größer ist als die durch Konvektion weggeführte.

2. $K(1-u)i = K'$. In diesem Fall tritt keine Passivierung ein, weil für die Deckschichtenbildung nichts übrig bleibt.

3. $K \cdot i(1-u) < K'$. In diesem Fall würde also eine eventuell vorhandene lösliche Deckschicht aufgelöst werden.

Nun tritt bei Eintritt der Deckschichtenpassivierung ein starker Abfall der Stromstärke ein. Es kann also hier der Fall eintreten, daß zwar die bei der Anfangsstromdichte sich einstellende Größe $K(1-u) \cdot i$ größer ist als K', daß aber beim Absinken der Fall eintritt, daß sie kleiner wird als K'. In diesem Fall wird sich dann die gebildete lösliche Deckschicht wieder auflösen, dadurch wird ein größerer Teil der Metalloberfläche wieder frei gelegt, während der Widerstand in den Poren sinkt und die Stromstärke wieder auf einen hohen Wert ansteigt, wo sie passivierend wirkt. Dieses Spiel kann sich dann wiederholen und ergibt ein periodisches Absinken und Ansteigen der Stromstärke, welches natürlich mit einer Änderung des gemessenen Potentials (Veredelung bei Bedeckung, Verunedelung bei Wiederauflösung) verbunden ist.

Diese Erklärung der periodischen Erscheinung ist völlig im Einklang mit der Erklärung, welche F. W. Küster[1]) für die von ihm beobachteten Potentialschwingungen bei der Elektrolyse von Sulfidlösungen an Platinanoden gab und auch im Einklang mit den Überlegungen von Hedges über die Potentialschwingungen beim anodischen Verhalten von Metallen. Die Erscheinung ist nun nicht daran gebunden, daß das Metall die Anode eines von außen zugeführten Stromes ist, sie kann natürlich auch durch die Wirkung von Lokalströmen eintreten, bei welchen ein Teil der Metalloberfläche als

[1]) F. W. Küster, Z. anorg. allg. Chem. **46** (1905) 113.

Kathode bei Anwesenheit eines starken, meistens oxydierenden Depolarisationsmittels fungiert, während an anderen Stellen das Metall anodisch in Lösung geht. Das bekannteste Beispiel hierfür sind die Schwankungen, die beim Eisen in Salpetersäure bestimmter Konzentration, aber auch in Salpetersäure-Silbernitratlösungen und nach eigenen Beobachtungen in Quecksilber(II)-Nitrat-Salpetersäurelösungen eintreten. In diese Klasse der Erscheinungen gehören auch die von KARSCHULIN beobachteten Potentialschwankungen in Schwefelsäure-Chromsäurelösungen.

Als weitere Bedingung für das Eintreten von Potentialschwankungen ergibt die Bedeckungstheorie der Passivität folgendes: Betrachtet man die Stromdichte-Zeitkurve bei der Passivierung eines Metalles oder die dazu symmetrisch verlaufende Potential-Zeitkurve unter gleichen Bedingungen, so hat sich ergeben, daß der für die Passivierung (z. B. bei der Messung der Passivierungszeit) eintretende rasche Abfall der Stromdichte oder das diesem entsprechende rasche Ansteigen des Potentials immer erst dann eintritt, wenn die Bedeckung der Metalloberfläche sehr weit fortgeschritten ist. Das Ausmaß der hierfür notwendigen Porenfläche, in welcher das Metall frei liegt, hat sich aus vielen Erfahrungen im Ausmaß von einigen Tausendsteln Quadratzentimetern pro Quadratzentimeter Gesamtfläche ergeben. Hieraus ergibt sich zwingend, daß das Eintreten von Potentialschwingungen eine schon vorher eingetretene weitgehende Bedeckung der Oberfläche als Voraussetzung hat.

Diese weitgehende Bedeckung ist nun auf einem Metall, dessen natürliche Oxydschicht unter den Versuchsbedingungen erhalten bleibt, durch die Natur der Deckschicht gegeben, da wir in sehr vielen Fällen nachweisen konnten, daß die Fläche der Poren, in welcher das Metall mit den Elektrolyten in Kontakt steht, ungefähr $^{1}/_{1000}$ cm^2 auf 1 cm^2 Gesamtfläche ausmacht. Wie sich nun das Metall bei der Einwirkung einer wässerigen Lösung verhält hängt, wie der eine von uns gezeigt hat, hauptsächlich von zwei Faktoren[1]) ab. Der erste Faktor ist die Beständigkeit bzw. die Art, wie die natürliche Deckschicht mit dem Elektrolyten reagiert. Der zweite ist die Natur des Elektrolyten bzw. die Art, wie die kathodische Depolarisation bei den Lokalströmen durch die Lösung erfolgt. Diese Verhältnisse konnten beim Eisen weitgehend klargestellt werden, und zwar sind

[1]) W. J. MÜLLER, Rosten und Korrosionspassivität. Berlin: Verlag Chemie 1941. (Sonderdruck aus Korrosion und Metallschutz 16 (1940) 365.)

es hauptsächlich das p_H der Lösung und die Konzentration, mit welcher oxydierende Bestandteile der Lösung als kathodische Depolarisatoren der Lokalströme zur Wirkung kommen.

In Lösungen von niedrigem p_H tritt eine Zerstörung der Oxydschicht ein, und zwar um so schneller, je niedriger das p_H ist. Diese Tatsache erklärt sich nach Versuchen von U. R. Evans dadurch, daß die Oxydschicht selbst als höheres Oxyd einen festen Depolarisator darstellt, der bei Depolarisation von Wasserstoffion zu Ferrosalz- oder Oxyd reduziert wird, das sich dann bei p_H unter etwa 5 in der Säure auflösen kann, bei p_H bis etwa 8 oder 9 in eine nicht mehr leitende, poröse Schicht von Ferrohydroxyd umgewandelt wird.

Sind in der Lösung Oxydationsmittel vorhanden, so kommt es auf die Konzentration an, mit welcher das Oxydationsmittel kathodisch depolarisierend wirkt, ob die Oxydschicht selbst bei dem Depolarisationsvorgang mitwirkt und dadurch angegriffen bzw. entfernt wird, oder ob dies nicht der Fall ist. In neutralen Lösungen haben Heyn und Bauer festgestellt, daß unterhalb einer Chromsäurekonzentration in der Größenordnung von 10^{-3} bis 10^{-4} g Äquivalent pro Liter die Oxydhaut zerstört wird und das Eisen in normaler Weise rostet, während bei Konzentrationen über dieser Grenze das Eisen vollständig blank bleibt. Die Erklärung dieser Tatsache liegt darin, daß bei Überschreitung dieser Konzentration, die Heyn und Bauer als Schwellenkonzentration bezeichnet haben, die Stromdichte in den Poren so groß wird, daß praktisch momentan Deckschichtenpassivierung in den Poren eintritt. Dann steht die für die Depolarisation der minimalen Restströme in der Größenordnung von 10^{-7} bis 10^{-8} A pro Quadratzentimeter notwendige Menge Oxydationsmittel an der Oberfläche der Oxydschicht immer zur Verfügung, so daß die Oxydschicht selbst nicht mehr depolarisierend wirken muß und auf diese Art erhalten bleibt. Dabei wird diese Schicht, wie die schönen über mikroskopischen Untersuchungen von H. Mahl[1]) zeigen, noch durch das kathodisch sekundär abgeschiedene Chromoxyd verstärkt. Hieraus ergibt sich für die Wirkung von Lösungen von Chromsäure und Schwefelsäure theoretisch folgendes: Bei konstanter Schwefelsäurekonzentration, z. B. ln, ist folgendes zu erwarten: Bei kleinen Chromsäurekonzentrationen wird, wie aus den weiter oben angeführten Versuchen in saurer Ferrisalzlösung hervorgeht, die an die Oberfläche

---

[1]) H. Mahl, Z. f. Korr. u. Metallschutz **17** (1941) 3.

diffundierende Chromsäuremenge sehr rasch verbraucht, so daß im weiteren Verlauf nur die durch Diffusion an die Oberfläche gelangende Menge Chromsäure depolarisierend wirkt. Dagegen werden die durch elektrische Behandlung an die Kathode kommenden Wasserstoffionen mit der Oxydschicht reagieren und diese entfernen können. Mit anderen Worten, es tritt eine weitgehende Erweiterung der Poren ein, so daß die durch die Depolarisation der Chromsäure bewirkten Lokalströme nicht mehr genügen, um in den Poren eine Deckschichtenpassivierung hervorzubringen. Steigert man nun den Chromsäurezusatz, so wird zunächst die Lokalstromdichte steigen, bis die Lokalstromdichte bei einer bestimmten Konzentration so groß wird, daß in den Poren Deckschichtenpassivierung eintritt. In diesem Gebiet, das nach KARSCHULIN bei einer 4%igen Schwefelsäure ziemlich eng zwischen 2·7% und 4% begrenzt ist, treten die Potentialschwingungen aus den oben auseinandergesetzten Gründen ein. Wird die Konzentration der Chromsäure noch höher gesteigert, so fällt der Grund für die Potentialschwingung weg und das Eisen bleibt passiv. Diese Erklärung stimmt mit den Befunden von M. KARSCHULIN gut überein. Wir haben aber zur experimentellen Erhärtung dieser Auffassung eine Reihe von Versuchen über das anodische und Korrosionsverhalten von Eisen in solchen Lösungen angestellt, über welche wir nachstehend berichten. Diese Versuche gliedern sich in folgender Weise:

1. Versuche über das anodische Verhalten von Eisen in Schwefelsäure-Chromsäurelösung unter verschiedenen Bedingungen.

2. Über das Korrosionsverhalten und Potentialverhalten von Eisen in solchen Lösungen.

3. Auswertung der von M. KARSCHULIN erhaltenen Diagramme nach den Passivierungszeitgesetzen.

Zu diesen Untersuchungen wurde die Chromsäure-Schwefelsäurelösung in ein Becherglas gegeben, in welchem sich als Kathode für den einzuschaltenden Strom eine Platindrahtnetzelektrode befand. Die Eisenelektrode — Elektrolyteisen von der Firma Griesheim-Elektron — wurde in bekannter Weise als geschützte Elektrode eingesetzt, rasch mit einem weichen Pinsel abgepinselt, der Strom unter Anlegung von verschiedenen äußeren Potentialen geschlossen und die Zeit bis zum schnellen Abfall — die Passivierungszeit — mit der Stoppuhr bestimmt. Die Versuchstemperatur betrug 20° C.

In der Abb. 1 sind zwei derartige Abfallkurven eingezeichnet, die in normaler Schwefelsäure unter Zusatz von 1 und 2·95% Chrom-

säure mit 2 Volt äußerer Spannung aufgenommen wurden. Diese Kurven zeigen gegenüber solchen in reiner normaler Schwefelsäure einen sehr starken anfänglichen Abfall, der darauf zurückzuführen ist, daß in der ersten Zeit an der Platinkathode hauptsächlich die Chromsäure depolarisierend wirkt und erst bei längerer Dauer das normale Verhalten, das zum Teil durch Wasserstoffentwicklung, zum Teil durch Chromsäure Depolarisation bei wesentlich kleinerer Chromsäurekonzentration gegeben ist, eintrat.

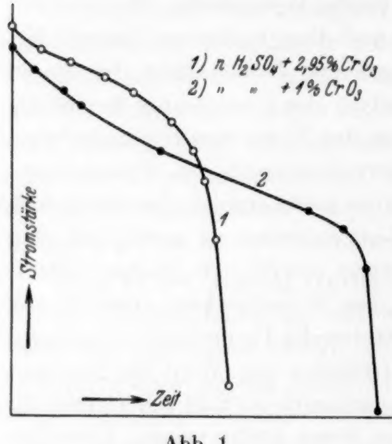


Abb. 1.

Um ein allgemeines Bild über die Beeinflussung der Passivierungszeit einer geschützten Elektrode zu erhalten, wurde eine große Reihe von Versuchen in normaler Schwefelsäure unter Zusatz von 1, 2 bzw. 3 % Chromsäure angestellt. Diese Versuche sind in Abb. 2 eingetragen und ergaben das Resultat, daß

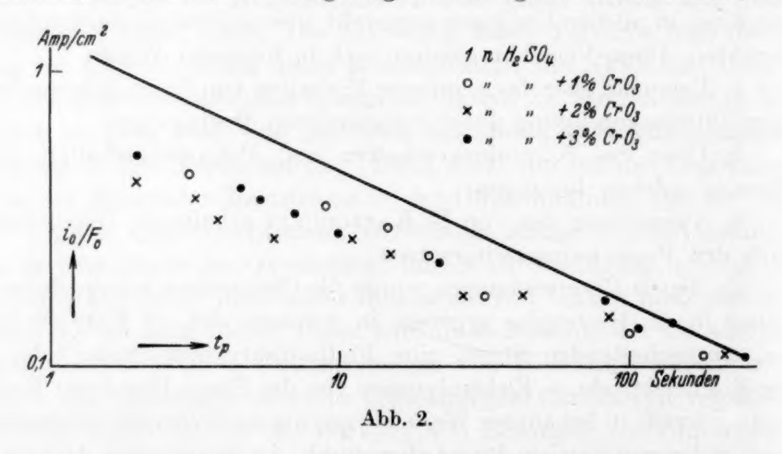


Abb. 2.

die Passivierungszeit für kleine Stromdichten ungefähr mit der Passivierungszeit in normaler Schwefelsäure, welche als Kurve 2 eingetragen ist, übereinstimmt.

Je höher die Anfangsstromdichte war, desto kürzer wurde die Passivierungszeit in der Chromsäurelösung, wobei die Konzentration

der Chromsäure von 1 bis 3% praktisch keine Rolle spielte. Die Abweichungen von der normalen Schwefelsäure sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Anfangs-stromdichte i_0/F_0 (Amp.)	t_p (n-H_2SO_4) Sek.	t_p (n-$H_2SO_4CrO_3$) Sek.	Differenz	Abw. %
0·1	300	280	20	− 7
0·15	110	79	31	−28
0·2	64	32	32	−50
0·3	26	8·1	17·9	−69
0·4	11·9	3·2	8·7	−73
0·5	8·5	1·5	7	−82

Durch die sämtlichen Werte, die mit chromsäurehaltiger Schwefelsäure erhalten wurden, läßt sich eine doppelt logarithmische Gerade durchlegen. Aus diesen Kurven wurde die mittlere Abweichung gegenüber normaler Schwefelsäure berechnet.

Diese Erscheinung erklärt sich in folgender Weise: Es ist aus den Versuchen von Heyn und Bauer und U. R. Evans u. a. bekannt, daß schon außerordentlich kleine Konzentrationen an Chromsäure in neutralen Elektrolyten genügen, um das Eisen dauernd passiv zu halten. U. R. Evans hat schon festgestellt, daß Chromsäurekonzentrationen, welche zur dauernden Aufrechterhaltung der Korrosionspassivität notwendig sind, mit sinkenden p_H ansteigen. Der Grund dieser Erscheinung liegt in der Tatsache, daß nach Versuchen von W. J. Müller die Geschwindigkeit der Entfernung der Oxydschicht mit sinkendem p_H außerordentlich rasch anwächst. Das Eisen kann also nur dann im korrosionspassivem Zustand gehalten werden, wenn wie oben bemerkt, die Geschwindigkeit der Passivierung durch den Lokalstrom in den durch die Abdeckung entstehenden Poren größer ist als die Geschwindigkeit der Abdeckung (Auflösung) der Oxydschicht. Betrachtet man die beschriebenen Erscheinungen unter diesem Gesichtspunkt, so sieht man, daß die Zeit, die für die entfernende Wirkung der Schwefelsäure zur Verfügung steht, um so größer ist, je länger die Passivierungszeit ist, d. h. je kleiner die passivierende Anfangsstromdichte ist.

Ferner kommt noch dazu, daß die an der Eisenoberfläche vorhandene Menge Chromsäure praktisch momentan verbraucht wird, so daß die Chromsäurekonzentration in längeren Zeiten bei der kleinen

Diffusionsgeschwindigkeit derselben, wie M. KARSCHULIN nachgewiesen hat, nicht mehr vorhanden ist. Berechnet man aus der Passivierungszeit die freien Flächen, so erhält man in der Spalte 4 die Werte für $F_0 - F$, welche zeigen, daß sie mit sinkender Passivierungszeit ebenfalls kleiner werden. Je höher die passivierende Stromdichte ist, desto geringere Zeit steht der Schwefelsäure zur Entfernung der natürlichen Oxydschicht auf dem Eisen zur Verfügung.

Tabelle 2.
Anode: geschützte Eisenelektrode.
Elektrolyt: n-H_2SO_4, 1% CrO_3.

i_0/F_0 (A/cm²)	t_p (Sek.)	$F_0 - F$ (cm²)
0·51	2	0·612
0·46	3·8	0·74
0·412	4·6	0·65
0·37	5·4	0·69
0·33	7	0·71
0·28	10	0·72
0·228	22·3	0·83
0·175	81	1·01
0·135	105	0·988

Tabelle 3.
Anode: geschützte Eisenelektrode.
Elektrolyt: n-H_2SO_4, 2% CrO_3.

i_0/F_0 (A/cm²)	t_p (Sek.)	$F_0 - F$ (cm²)
0·414	2	0·502
0·37	3·2	0·549
0·325	3·8	0·641
0·275	5	0·502
0·27	6	0·545
0·23	11·6	0·618
0·23	11	0·543
0·179	30	0·743
0·179	42	0·865
0·141	93	1·08
0·146	86	1·08

Tabelle 4.
Anode: geschützte Eisenelektrode.
Elektrolyt: n-H_2SO_4, 3% CrO_3.

i_0/F_0 (A/cm²)	t_p (Sek.)	$F_0 - F$ (cm²)
0·56	0·8	0·443
0·45	3	0·651
0·45	2·6	0·613
0·35	9	0·830
0·24	20·4	0·832
0·175	32	0·754
0·134	102	0·993
0·111	181	1·03

Tabelle 5.
Anode: geschützte Eisenelektrode.
Elektrolyt: n-H_2SO_4, 4% CrO_3.

i_0/F_0 (A/cm²)	t_p (Sek.)	$F_0 - F$ (cm²)
0·144	65	0·849
0·110	48	0·651
0·035	4	0·052

Mit 4% Chromsäurezusatz sind die Versuche etwas anders. Der erste Versuch an einer frisch geschliffenen Elektrode gibt im allgemeinen mit der Stoppuhr meßbare Passivierungszeiten. Eine vollständige Aktivierung für einen weiteren Versuch ist jedoch nicht möglich. Wird nach dem ersten Abfall die Elektrode abgepinselt und der Versuch unter den gleichen Bedingungen wiederholt, dann ist bei kleinerer Anfangsstromstärke auch die Passivierungszeit kleiner gegen-

über dem ersten Versuch. Ein dritter Versuch an derselben Elektrode zeigt dasselbe Bild. Er bildet sich an der Elektrodenoberfläche eine festhaftende Schicht, die durch Pinseln nicht genügend entfernt werden kann. Die freie Metallfläche wird daher kleiner und ist beim dritten Versuch nur mehr 5% der gesamten Fläche.

Die Versuche mit einer geschützten Elektrode haben den Nachteil, daß beim Einschalten des Stromes die Elektrodenoberfläche nicht im ursprünglichen Zustand erfaßt wird, sondern mit der Veränderung, die beim kurzen Ruhen im Elektrolyten beim Befreien der Anodenoberfläche von Luftbläschen durch vorsichtiges Abpinseln der Elektrode vor sich gegangen ist.

Das Verhalten des Eisens im Moment des Eintauchens kann also nur dadurch erfaßt werden, daß man die Elektrode als Anode eines Stromkreises in die zu untersuchende Lösung eintaucht. Hier ist das Verhalten ein völlig anderes, ganz gleichgültig, ob der Chromsäurezusatz 1,2 oder 3% beträgt.

In diesen Fällen tritt nämlich so schnell vollständige Passivierung ein, daß die Passivierungszeit nur mit Hilfe des Oszillographen zu erfassen ist. Die Elektrode bleibt, solange der Strom einwirkt, dauernd passiv, ein Anstieg während der Einwirkung des Stromes, wie er bei Verwendung von reiner normaler Schwefelsäure durch Abstoßung der Oxydschicht beobachtet wurde, tritt hier nicht ein. Bei den Versuchen mit einer horizontalen nicht geschützten Elektrode, wobei der Strom erst nach dem Eintauchen der Elektrode eingeschaltet wurde, sind die Passivierungszeiten bei gleicher Anfangsstromstärke und derselben

Tabelle 6. Anode: stehende, nicht geschützte Eisenelektrode. Elektrolyt: n-H_2SO_4, 2·5% CrO_3.

i_0/F_0 (A/cm²)	t_p (Sek.)	$F_0 - F$ (cm²)
0·244	15	0·74
0·213	24	0·88
0·146	51	0·76
0·138	84	0·90
0·134	64	0·77
0·121	78	0·78
0·099	125	0·76
0·073	216	0·71

Tabelle 7. Anode: stehende, nicht geschützte Eisenelektrode. Elektrolyt: n-H_2SO_4, 3% CrO_3.

i_0/F_0 (A/cm²)	t_p (Sek.)	$F_0 - F$ (cm²)
0·33	4	0·534
0·301	5·6	0·57
0·251	8·6	0·58
0·249	10	0·62
0·222	14·5	0·65
0·196	37·3	0·89
0·164	28	0·65
0·149	53	0·79
0·131	66	0·78
0·111	87	0·57
0·091	134	0·69
0·074	209	0·74

Chromsäurekonzentration kleiner als bei denen an der geschützten Elektrode. Die Diffusion der Chromsäure ist nicht erschwert, und daher kann die Deckschicht im höheren Maße bestehen bleiben. Die errechneten freien Flächen sind daher kleiner als bei den Versuchen mit der geschützten Elektrode. An der hängenden nicht geschützten Elektrode wird die Diffusion der Chromsäure durch das Absinken des gebildeten Salzes noch gefördert. Bei höheren Stromdichten wird hier die Passivierungszeit im Vergleich zu den Versuchen bei der horizontalen, nicht geschützten Elektrode verkleinert. Bei kleineren Anfangsstromdichten unter 0·160 A/cm² treten, während des Abfalls des Stromes, Stromschwankungen auf, wodurch die Passivierungszeit wesentlich verlängert wird, so daß die Berechnung der freien Fläche fraglich wird. Diese Versuche zeigen in klarer Weise den Einfluß der Konservierung der Deckschicht auf die Passivierungszeit. Beim Eintauchen unter Stromschluß setzt die Passivierung in den etwa 10^{-3} cm²/cm² betragenden freien Porenfläche des Eisens momentan ein. Die Passivierungszeit beträgt einige hundertstel Sekunden. An der hängenden Elektrode findet schon eine gewisse Lokalstrompassivierung statt. Die Passivierungszeit ist beim ersten Einschalten verhältnismäßig lang, die hinzudiffundierende Chromsäure genügt jedoch, um die Oxydschicht teilweise zu konservieren, was ein starkes Absinken der Passivierungszeit zufolge hat. Bei der horizontalen, stehenden Elektrode sind die Bedingungen für die passivierende Wirkung der Chromsäure geringer, infolgedessen steigt die frei gelegte Fläche und damit die Passivierungszeit an. Noch ungünstiger für das Herandiffundieren der Chromsäure ist die geschützte Elektrode. Hier wird bei kleiner Stromdichte die Oxydschicht praktisch abgelöst, während bei höheren Stromdichten und kürzerer Passivierungszeit die Oxydschicht noch teilweise erhalten bleibt.

Für das Korrosionsverhalten des Eisens in Schwefelsäure-Chromsäurelösungen ist demnach folgendes zu erwarten: Geringe Zusätze an Chromsäure müssen den Korrosionsbetrag erhöhen, weil zu der Wasserstoffdepolarisation die Depolarisation an den kathodischen Stellen der Lokalelemente durch Chromsäure hinzukommt und die freie Metalloberfläche nach dem Ergebnis der Versuche an der geschützten Elektrode immer noch weitgehendst freigelegt wird. Bei höheren Chromsäurekonzentrationen ist eine Konservierung der Oxydschicht zu erwarten, welche von der Konzentration der Chromsäure abhängt. Solange die Porenfläche groß ist, ist durch den Zusatz von

Chromsäure ein Ansteigen der Korrosion zu erwarten. Das Charakteristikum hierfür ist nach W. J. MÜLLER das Potential e', das an der Elektrode gemessen wird. Nach der Deckschichtentheorie der Potentialeinstellung wird die Korrosion solange ansteigen, bis das Potential, wie schon HEYN und BAUER festgestellt haben, über den Wert von etwa 0·1 Volt gegen die Wasserstoffelektrode steigen. Es wurde daher in weiteren Versuchen gewichtsmäßig die Korrosion von Eisen in normaler Schwefelsäure und unter Zusatz von verschiedenen Chromsäuremengen bestimmt. Die Eisenbleche wurden durch Abschmirgeln bis Schmirgel 00 geschliffen, gereinigt und in den Elektrolyten eingehängt. Mit Blechen derselben Herkunft und Zusammensetzung wurden zwei Versuchsreihen mit verschiedenen Versuchszeiten gewählt, und zwar 24 bzw. 50 Stunden. In der nächsten Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt (Abb. 3).

Tabelle 8.

Elektrolyt	Abnahme nach 24 Std. (mg)	i_{l_2} (mA)	Abnahme nach 50 Std. (mg)	i_l (mA)	e'' (Volt)
n-H_2SO_4	11·2	0·45	22·1	0·42	−0·238
+1% CrO_3	99·9	3·98	271·8	5·28	−0·172
+2% CrO_3			498·9	9·53	−0·121
+2·7% CrO_3	292	11·7	576·4	11·1	−0·092
+2·95% CrO_3			386·7	7·42	−0·086
+3·36% CrO_3	123·6	4·95	362·2	6·95	+0·003
+4·5% CrO_3	103·6	4·15	167·3	3·21	+0·365
+9·5% CrO_3	32·2	1·29	58·2	1·12	+0·385

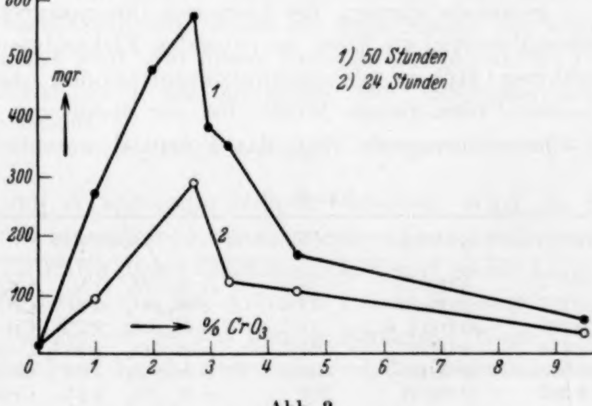


Abb. 3.

In der letzten Spalte sind die in diesen Lösungen an Eisen gemessenen Potentiale angeführt. Die Korrosion steigt bis zur Konzentration von 2·7% Chromsäure stark an und erreicht mit 9·5% nicht die gleiche Korrosion wie in normaler Schwefelsäure. Mit zunehmender Chromsäurekonzentration wird der Lokalstrom vergrößert und erreicht bei 2·7% ein Maximum; mit der Änderung des Lokalstromes ist die Potentialverschiebung nach der Gleichung $e' = \varepsilon_{me} + i w_p$ verbunden. Über 2·7% Chromsäure nimmt der Lokalstrom ab, und das Potential wird nur wenig positiver bis 3·4%, dann aber steigt es stark an und ändert sich von 4·5 bis 9·5% Chromsäure nur mehr wenig. Aus der vorstehenden Gleichung kann w_p, ε_{me} errechnet werden aus: $e' = -0{\cdot}238$ Volt in normaler Schwefelsäure und dem Korrosionswert 0·42 mA und den in höheren Chromsäurekonzentrationen bestimmten Größen für e' und i_{l_2}.

Bis 2·7% Chromsäure sind die Verhältnisse an der Anode elektrochemisch gleichbleibend. Die Erhöhung des Lokalstromes wird nur durch die größere Menge an Depolarisationsmitteln bestimmt. Die Abnahme des Lokalstromes bei höheren Chromsäurekonzentrationen ist auf die Vergrößerung des Porenwiderstandes zurückzuführen. Er ändert sich mit zunehmender Konzentration in der 9·5%igen Lösung um das 80fache.

In der nächsten Tabelle sind die Werte für die gemessenen Potentiale an einer hängenden Eisenelektrode im ruhenden und gerührten Elektrolyten mit steigender Menge von Chromsäure in normaler Schwefelsäure eingetragen. Gleichzeitig enthält sie die Potentiale, die an einer in diesem Elektrolyten nicht angreifbaren Elektrode — Platin — gemessen wurden. Bei kleinerem Chromsäurezusatz ist das gemessene Potential an Eisen im ruhenden Elektrolyten unedler wie im gerührten. Höhere Chromsäurekonzentrationen über 3·12% geben in beiden Fällen gleiche Werte. Bei der Steigerung von 3·12 auf 4·15% Chromsäurezusatz wird das Potential wesentlich edler.

Tabelle 9.

e' (Volt)	i_{l_2} (Amp.)	w_p (Ohm)	Elektrolyt
−0·172	0·00528	13·1	n-H_2SO_4 1% CrO_3
−0·121	0·00935	12·8	n-H_2SO_4 2% CrO_3
−0·092	0·0111	13·7	n-H_2SO_4 2·7% CrO_3
−0·086	0·00747	21·7	n-H_2SO_4 2·95% CrO_3
0·003	0·00695	36·8	n-H_2SO_4 3·36% CrO_3
0·365	0·00321	209	n-H_2SO_4 4·5% CrO_3
0·384	0·00112	1038	n-H_2SO_4 9·5% CrO_3

Tabelle 10.

Elektrolyt			Potential an Eisen	Potential von Eisen bei gerührten Elektrolyten	Potential von Platin	Potential von Platin bei gerührten Elektrolyten
n-H_2SO_4			−0·2382	−0·2126	0·743	0·804
n-H_2SO_4	0·0415%	CrO_3	−0·2111	−0·1572	0·968	0·9694
n-H_2SO_4	0·083%	CrO_3	−0·213	−0·1392	1·0799	1·0932
n-H_2SO_4	0·415%	CrO_3	−0·1969	−0·1181	1·1162	1·1401
n-H_2SO_4	0·83%	CrO_3	−0·1811	−0·1024	1·1579	1·1581
n-H_2SO_4	2·08%	CrO_3	−0·1175	−0·0523	1·1952	1·2066
n-H_2SO_4	3·12%	CrO_3	−0·085	0·067	1·1863	1·1942
n-H_2SO_4	4·15%	CrO_3	0·370	0·353	1·2630	1·280
n-H_2SO_4	5%	CrO_3	0·375	0·375	1·2646	1·2648
n-H_2SO_4	6%	CrO_3	0·371	0·372	1·2764	1·2766
n-H_2SO_4	8%	CrO_3	0·384	0·377	1·2678	1·304
n-H_2SO_4	9·5%	CrO_3	0·385	0·385		

Diese starke Änderung ist darauf zurückzuführen, daß bei der Kompensation nur das zeitlich länger gleichbleibende Potential erfaßt wird. Mit 3·12% treten noch die positiven Schwankungen auf, im anderen Falle die negativen. In keinem Falle, selbst mit 9·5% Chromsäure, wird die Elektrode vollständig passiv, da das gemessene Potential erst den Wert 0·385 Volt erreicht, während das in dieser Lösung an Platin gemessene Potential den Wert +1·304 annimmt. In oxydierenden Lösungen wird das an Eisen gemessene Potential wie hier in schwefelsaurer Chromsäurelösung durch die Deckschichtenpolarisation bestimmt.

Nach unseren bisherigen Untersuchungen ist die Potentialveredlung bei eintretender Selbstpassivierung auf bildende Deckschichten zurückzuführen, wobei die freie Fläche des angreifbaren Metalles kleiner wird. Auf dieser Tatsache wurde von W. J. Müller und K. Konopicky[1]) das Zeitgesetz der Selbstpassivierung aufgestellt, es lautet:

$$t = M + N \log \frac{\varepsilon' - \varepsilon_{me}}{\varepsilon_s - \varepsilon'},$$

wobei M und N konstante Größen bedeuten. Wird die Funktion gegen die Zeit im einfachen logarithmischen Papier aufgetragen, dann muß beim Zutreffen dieser Gesetzmäßigkeit eine gerade Linie erhalten werden. Wir haben aus den Arbeiten von M. Karschulin (loc. cit.) drei Potential-Zeitkurven auf photographischem Wege 6fach linear vergrößert und aus den erhaltenen Kurven die Potentiale beim Abfall

[1]) W. J. Müller und K. Konopicky, Mh. Chem. 52 (1929) 463.

berechnet. Zur Berechnung der Funktion verwendeten wir für ε_{me} den Wert $-0{\cdot}44$ Volt, für E jenen Wert, welchen wir in der entsprechenden Chromsäurekonzentration an Platin gemessen hatten. In den nächsten Abbildungen ist die Potential-Zeitkurve linear eingetragen und im selben Bild die errechnete Funktion logarithmisch gegen die Zeit.

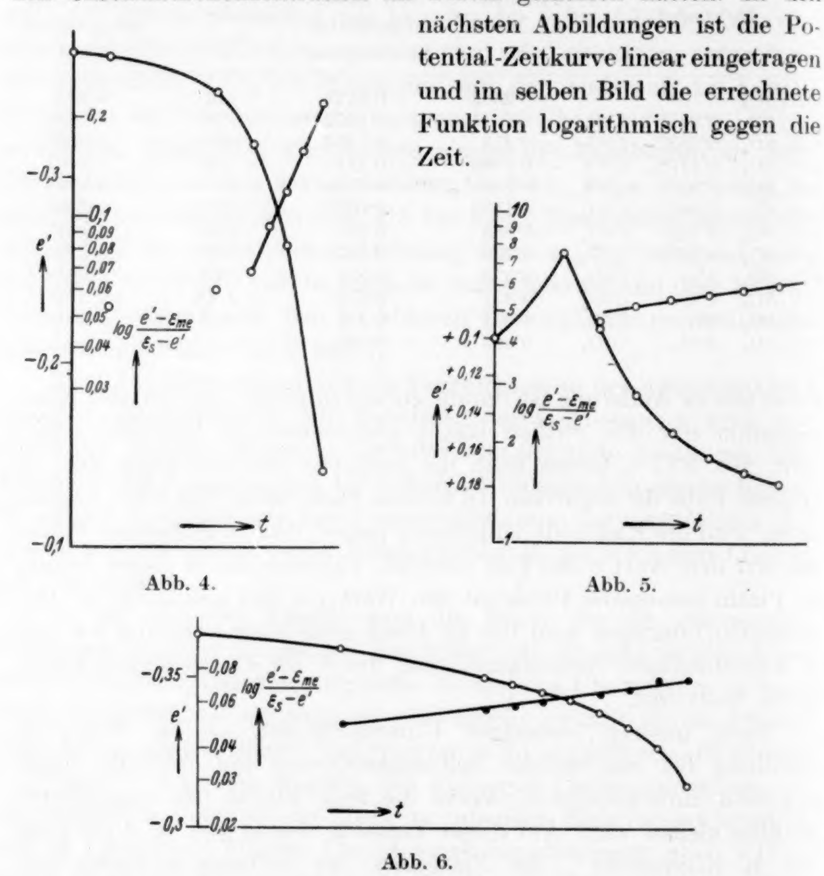


Abb. 4. Abb. 5.

Abb. 6.

Die Abb. 4 stammt aus einem Versuch in 3·1% Schwefelsäure mit einem Zusatz von 2·7% Chromsäure, die Abb. 5 aus einem in normaler Schwefelsäure mit 3·8% Chromsäure und Abb. 6 von einem Versuch in 3·8% Schwefelsäure mit 2·7% Chromsäure.

Die Schaubilder zeigen, daß diese Gleichung sowohl beim Abfall im edlen wie unedlen Teil der Spannungsreihe für die vorliegenden Versuche gilt. Dadurch wird aber direkt bewiesen, daß die Veredlung des Potentials nur auf die Veränderung einer vorhandenen porösen Deckschicht zurückzuführen ist.

Zur Berechnung der freien Fläche haben wir weiter Schwingungsversuche von KARSCHULIN[1]) in 3·8%iger Schwefelsäure und 2·7% Chromsäurezusatz mit eigenen Korrosionsversuchen in derselben Lösung unter gleicher Versuchsanordnung und der Verwendung von ausgeglühtem Eisen benutzt. Nach der Gleichung

$$\log(F_0 - F) = \frac{\log t_p - \log B - n \log i_0}{n}$$

sind B und n konstante Größen, die wir durch frühere Untersuchungen ermittelt haben. Aus den Versuchen von KARSCHULIN[1]) entnahmen wir die Schwingungsdauer, welche dem t_p in der Gleichung entspricht. Aus unseren Korrosionsversuchen berechneten wir die Lokalstromdichte i_0/F_0. In der folgenden Tabelle sind die Werte für die errechneten freien Flächen eingetragen.

Tabelle 11.

Verweilen im Elektrolyten Minuten	Lokalstromdichte A/cm²	Schwingungszeit t_p Sekunden	Freie Fläche cm²/cm²
30	0·000572	3·75	$9{\cdot}12 \cdot 10^{-4}$
40	0·000985	5·25	$1{\cdot}86 \cdot 10^{-3}$
60	0·001277	6·48	$2{\cdot}69 \cdot 10^{-3}$

Die Tabelle zeigt, daß tatsächlich eine Verlängerung der für den negativen Teil der Potentialschwingungen ermittelten Passivierungszeit ein Anstieg der freien Fläche vorhanden ist, und daß die so ermittelten freien Flächen durchaus in die Größenordnung der normalen Porenfläche von etwa 10^{-3} cm² auf 1 cm² fallen.

Auf Grund dieser Ergebnisse kann auch eine Charakteristik der von M. KARSCHULIN unterschiedenen positiven und negativen Potentialschwingungen gegeben werden. Er bezeichnet Schwingungen, welche oberhalb des Potentials der Wasserstoffelektrode eintreten als positiv, solche, welche unterhalb des Potentials, also auf der unedleren Seite eintreten, als negativ. Nach den obigen Ausführungen ist das Gesamtpotential ja durch den Grad der Bedeckung gegeben, so daß die positiven Schwingungen also einer kleineren mittleren freien Fläche entsprechen. Damit stimmt überein, daß diese Schwingungen häufig nach 6 bis 7 Stunden (loc. cit., S. 562) zum Stillstand kommen. Daß aber manchmal nach Erschütterungen oder auch spontan plötzlich wieder Schwingungen auftreten, welche eine wesentliche längere

[1]) M. KARSCHULIN, Z. Elektrochem. **40** (1934) 179.

Schwingungsdauer haben und bei welchen der Schwingungsumfang in das Gebiet der negativen Potentiale fällt. In diesem Fall tritt eben zufällig eine Porenerweiterung auf das normale Maß von etwa $^1/_{1000}$ cm² auf 1 cm² ein, während bei den positiven Potentialschwingungen die freie Fläche schätzungsweise um eine Zehnerpotenz vermindert ist, was natürlich auch eine wesentliche Verkürzung der Schwingungsdauer zur Folge hat.

Zusammenfassung.

Auf Grund der Vorstellungen der Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle wurden zunächst die theoretischen Bedingungen für das Eintreten von Potentialschwankungen an einem Metall, sei es als Anode eines äußeren Stromes, sei es unter Einwirkung von Lokalströmen, erörtert. Es ergab sich als prinzipielle Bedingung, daß Potentialschwingungen nur dann eintreten können, wenn die Elektrode schon weitgehend mit einer Deckschicht abgedeckt ist und wenn die Diffusionsverhältnisse so beschaffen sind, daß beim Absinken der Stromstärke, das einem Anstieg des Potentials entspricht, eine Wiederauflösung der in den Poren der Deckschicht gebildeten Bedeckung möglich ist.

Zur experimentellen Klärung der von M. Karschulin beobachteten Potentialschwingungen von Eisen in bestimmten Schwefelsäure-Chromsäuremischungen wurde das anodische Verhalten von Eisen in normaler Schwefelsäure mit steigendem Zusatz von Chromsäure untersucht. Hierbei ergab sich folgendes:

1. An einer geschützten Elektrode ist bei Zusatz von Chromsäure zwischen 1 und 3% die Passivierungszeit bei niedrigen Stromdichten ungefähr gleich der in reiner normaler Schwefelsäure, sie wird um so kürzer, je größer die Anfangsstromstärke ist. Bei höherer Chromsäurekonzentration werden auch bei niedrigen Stromdichten die langen Passivierungszeiten nicht mehr erreicht.

Taucht man die Elektrode frei hängend als Anode eines Stromkreises ein, so tritt schon bei dem Zusatz von 1% Chromsäure praktisch momentan Passivierung ein; schaltet man den Strom erst nach dem Eintauchen ein, so sind die Passivierungszeiten wesentlich kleiner als bei der geschützten Elektrode. Diese Versuche ergeben, daß der Zusatz von Chromsäure der Wirkung der Schwefelsäure, die auf dem Eisen befindliche natürliche Oxydschicht zu entfernen, entgegenwirkt. Diese Gegenwirkung, welche auf die Depolarisation von Lokalströmen durch die Chromsäure zurückzuführen ist, hängt natürlich weitgehend

von den Diffusionsverhältnissen an der Elektrode ab. Sie ist am kleinsten bei der geschützten Elektrode, wo die Diffusion sehr verlangsamt ist, am größten beim Eintauchen des Eisens als Anode. Zur weiteren Erklärung wurden Korrosionsversuche unter Bestimmung des Potentials in normaler Schwefelsäure unter Variation des Chromsäurezusatzes angestellt. Wie theoretisch zu erwarten, steigert der Zusatz von Chromsäure zunächst die Korrosionsgeschwindigkeit, welche bei etwa 2·7% Chromsäure ein Maximum erreicht und mit weiter steigender Chromsäuremenge stark abfällt. Es ist interessant, daß im Gebiet der Potentialschwankungen die Korrosion einen so beträchtlichen Wert aufweist. Die Berechnung des Porenwiderstandes zeigt bis 2·7% praktisch keine Änderung, steigt aber dann bei höheren Chromsäurezusätzen stark an, den stärksten Anstieg zeigt sie im Gebiet der „positiven Potentialschwankungen nach Karschulin".

Für den Anstieg des Potentials durch fortschreitende Bedeckung gilt das Zeitgesetz der Selbstpassivierung von W. J. Müller und K. Konopitzky. Wir haben dieses Gesetz auf Abfallkurven aus den Schwankungskurven von M. Karschulin mit dem Erfolg angewandt, daß dieses Gesetz für die von Karschulin beobachtenden abfallenden Teile einwandfrei gültig ist, womit dieser Teil der Potentialschwankung einwandfrei als Bedeckungsphänomen nachgewiesen ist.

Zur Abschätzung der bei den Potentialschwingungen vorhandenen freien Eisenoberfläche haben wir durch Korrosionsversuche an in gleicher Weise vorbereiteten ausgeglühtem Eisen in 3·8%iger Schwefelsäure mit 2·7% Chromsäurezusatz die Korrosionsgeschwindigkeit in gleichen Zeiten bestimmt und aus der hieraus berechneten Stromdichte und der Schwingungszeit die freie Oberfläche nach dem i_0, t_p-Gesetz berechnet. Sie ergab sich in der Größenordnung von 10^{-3} cm² pro Quadratzentimeter und stieg mit der Verlängerung der Passivierungszeit an.

Da nach dem Gesagten die freie Oberfläche des Eisens in steigender Chromsäurekonzentration sinkt, erklärt sich der von Karschulin gemachte Unterschied zwischen negativen Potentialschwingungen (unterhalb 0 Volt) und positiven Potentialschwingungen (oberhalb 0 Volt) einfach durch die mit steigender Chromsäurekonzentration fallende freie Oberfläche, die eine Verlagerung des Erscheinungskomplexes nach positiven Potentialen bewirkt.

Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe an der Technischen Hochschule in Wien.

Über den Nachweis der Gültigkeit der hydrodynamisch-thermodynamischen Theorie der Detonation für feste und flüssige Sprengstoffe.

Von

Albert Schmidt.

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 10. 5. 41.)

Die Detonation in explosiblen gasförmigen Systemen ist ein Vorgang, für den die, vor allem von CHAPMAN, JOUGUET und R. BECKER entwickelte hydrodynamisch-thermodynamische Theorie des Verdichtungsstoßes mit thermochemischem Umsatz in vollem Umfang gilt. Denn die Berechnungen der Detonationsgeschwindigkeit in explosiven Gasgemischen auf Grund der von dieser Theorie aufgestellten Gleichung wurden durch die experimentellen Untersuchungen von DIXON sowie von BERTHELOT und VIEILLE bestätigt.

Wesentlich schwieriger liegen nun die Dinge hinsichtlich der Beantwortung der Frage, ob und in welchem Umfang diese Theorie auch für die Detonation fester und flüssiger Explosivstoffe zutrifft. Der Grund dafür liegt darin, daß bei den hohen, hier in Frage kommenden Dichten die Zustandsgleichung für die Gase in der Detonationswelle, die die Formel für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Welle enthält, zu wenig bekannt ist, um eine hinreichend sichere Berechnung der Geschwindigkeit zu ermöglichen.

Um nachzuweisen, daß auch hier die erwähnte Theorie gilt, muß man einen etwas umständlicheren Weg einschlagen und — vorläufig unter Verzicht auf eine exakte zahlenmäßige Auswertung — prüfen, wieweit die Aussagen qualitativer Art, die die Theorie enthält, durch die Erfahrungen bestätigt werden.

Die Aussage allgemeinster Art ist die, daß die Detonationsgeschwindigkeit nicht von der physikalisch-mechanischen Beschaffenheit des Explosivstoffes abhängt, sondern nur bedingt ist durch den thermochemischen Umsatz in der Front der Detonationswelle, durch die Menge und Zusammensetzung der entstehenden Gase und ihre Höchsttemperatur (Explosionstemperatur), die sich aus der entwickelten Wärmemenge unmittelbar ergibt. Voraussetzung ist dabei

nur — worauf W. Jost[1]) ausdrücklich hingewiesen hat —, daß die Zerfallsgeschwindigkeit so groß ist, daß die Reaktion in der Wellenfront bis zum Gleichgewicht verläuft. Die Rolle, die der Explosivstoff unter dieser Bedingung bei der Detonation spielt, erschöpft sich dann im wesentlichen darin, daß er durch seinen Zerfall in der Wellenfront die für die Aufrechterhaltung der Welle und ihrer Fortpflanzungsgeschwindigkeit erforderliche Energie liefert. Die unter Annahme der Gültigkeit der „idealen" Gasgleichung abgeleitete Gleichung für die Detonationsgeschwindigkeit D lautet:

$$D = \mu \cdot \sqrt{\gamma_2 \cdot \frac{8320}{M_2} \cdot T_2} = \mu \cdot \sqrt{\gamma_2 \cdot 8{\cdot}32 \cdot n_2 \cdot T_2}\,.$$

$\mu = \frac{\varrho_2}{\varrho_1} = \frac{\text{Dichte in der Welle}}{\text{Dichte des Explosivstoffes}}$ [$\mu > 1$; Verdichtungsstoß],

$\gamma_2 = C_p/C_v$ [für die Gase in der Welle (bei T_2)].

M_2 = mittleres Molgewicht der Explosionsgase in Gramm.

n_2 = Gasmenge in Mol je Kilogramm [$M_2 = 1000/n_2$].

Diese Gleichung enthält — unabhängig davon, wieweit die Gase bei hohen Dichten vom „idealen" Verhalten abweichen — die weitere Aussage, daß D stets um so größer sein muß, je höher die Explosionstemperatur und je größer die Gasmenge ist, die beim Zerfall entsteht.

Beide Aussagen werden nun in weitem Umfang durch die Erfahrung bestätigt[2]). Für feste wie für flüssige Explosivstoffe — einerlei, ob sie einheitlich oder gemischt, ob sie homogener oder heterogener Beschaffenheit sind — gilt durchweg, daß bei etwa gleicher Explosionstemperatur der Explosivstoff mit der größeren Gasmenge n_2 oder bei gleicher Gasmenge derjenige mit der höheren Explosionstemperatur die größere Detonationsgeschwindigkeit aufweist. Auch die — im Vergleich zum Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion — sehr geringe Temperaturabhängigkeit von D, die die Erfahrung zeigt, stimmt mit der Theorie überein, nach der D in etwa der gleichen Weise von der Temperatur abhängt wie die Schallgeschwindigkeit oder wie die mittlere Molekülgeschwindigkeit in den heißen Explosionsgasen.

Allerdings ist hier Voraussetzung, daß man die Explosivstoffe bei derselben Dichte vergleicht. Denn ihre Detonationsgeschwindigkeit

---

[1]) W. Jost, Z. Elektrochem. **41**, Nr. 3 (1935) 190 sowie Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen. Berlin: J. Springer 1939. S. 170. [2]) Vgl. A. Schmidt, Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. Dezember 1935 bis Oktober 1936.

hängt erfahrungsgemäß von ihrer Dichte ϱ_1 ab, mit der sie stets ansteigt. Die obige Formel für D, die unter Annahme des „idealen" Verhaltens der Gase abgeleitet wurde, enthält nun diesen Einfluß von ϱ_1 nicht. Solange das Verhältnis $p:\varrho$ (Druck: Dichte) in Gasen nicht von p, sondern nur von n und T abhängt, was ja für ideale Gase nach

$$p/\varrho = n \cdot R \cdot T$$

zutrifft, solange ist D unabhängig von ϱ. Im Gebiet höherer Dichten steigt aber $p:\varrho$ mit zunehmender Dichte an infolge der mit abnehmendem Volumen mehr und mehr sich bemerkbar machenden Verminderung des freien „Spielraumes" der Moleküle durch ihr eigenes Volumen („Kovolumen" b). Aus der vereinfachten VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung:

$$p(v - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T,$$

die bei den hier in Frage kommenden sehr hohen Temperaturen T_2 bis zu recht hohen Dichten als Näherungsgleichung verwendet werden kann[1]) und in der inneren Ballistik als ABELsche Zustandsgleichung der Pulvergase bekannt ist, erhält man für $p:\varrho$ die Beziehung:

$$\frac{p}{\varrho} = \frac{v}{v - n \cdot b} \cdot RT; \qquad v = \frac{1}{\varrho}.$$

Hiernach nimmt $p:\varrho$ mit steigender Dichte zu. Das gleiche ist theoretisch dann auch für die Detonationsgeschwindigkeit zu erwarten. Denn die Formel für D, die man erhält, wenn man mit der der Näherungsgleichung:

$$p(v - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$$

rechnet, unterscheidet sich von der mit der „idealen" Zustandsgleichung abgeleiteten Formel durch den Faktor $v/v - n \cdot b$.

Es gelten also für D und $p:\varrho$ folgende, einander ganz ähnliche Beziehungen:

I. Ideale Gase:

a) $\frac{p}{\varrho} = n_2 \cdot R \cdot T_2$. b) $D_{\mathrm{m/sec}} = \mu \cdot \sqrt{\gamma \cdot 8{\cdot}32 \cdot n_2 \cdot T_2}$.

II. Reale Gase (ABELsche Näherungsgleichung):

a) $\frac{p}{\varrho} = \frac{v}{v - n_2 \cdot b} \cdot R \cdot T$. b) $D_{\mathrm{m/sec}} = \frac{v}{v - n_2 \cdot b} \cdot \mu \sqrt{\gamma_2 \cdot 8{\cdot}32 \cdot n_2 \cdot T_2}$.

Die Zunahme der Detonationsgeschwindigkeit mit steigender Dichte, wie sie die Theorie für feste und flüssige Explosivstoffe wegen

---

[1] Zu berücksichtigen ist bei hohen Dichten allerdings, daß b mit steigendem Druck abnimmt. [b ist hier stets auf 1 Mol Gas(gemisch) bezogen.]

der hier vorliegenden hohen Dichten fordert, ist, wie bereits erwähnt, eine allgemein zutreffende Erfahrung. Die Gültigkeit der hydrodynamischen Theorie wird darüber hinaus noch durch folgende Ergebnisse erwiesen:

1. Im Gebiet mäßiger Dichten (0·2 bis 0·5 kg/l) ist der Wert von b durch Druckmessungen bei der Verbrennung von Explosivstoffen in einer Bombe ermittelt worden. Rechnet man hiermit die Detonationsgeschwindigkeit nach Gleichung (II b) aus, so erhält man Werte, die mit den gemessenen Zahlen befriedigend übereinstimmen. Im Bereich mäßig hoher Dichten, in dem die Zustandsgleichung wenigstens annäherungsweise bekannt ist, wird die Theorie also auch zahlenmäßig bestätigt.

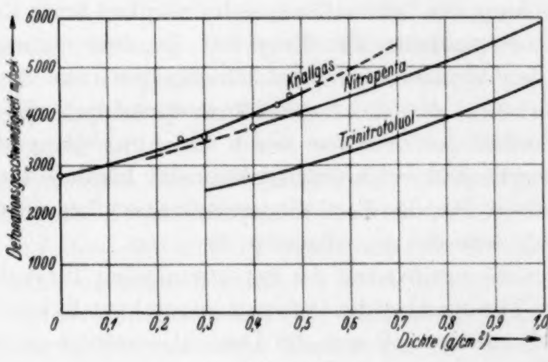


Abb. 1.

2. Nach Messungen, die vor einiger Zeit in der Abteilung für Explosivstoffe der Chemisch-Technischen Reichsanstalt an Knallgas bis zu Dichten von etwa 0·5 kg/l durchgeführt wurden, nimmt auch in explosiblen Gasgemischen die Detonationsgeschwindigkeit mit steigender Dichte deutlich zu. Abb. 1 zeigt den Verlauf von D für Knallgas und zum Vergleich die entsprechenden Kurven für zwei feste Explosivstoffe. Wie man erkennt, unterscheidet sich die Kurve für Knallgas in keiner Weise von der eines festen Sprengstoffes; sie verläuft etwa so, wie man es für einen festen oder flüssigen Explosivstoff erwarten würde, der dem Nitropentaerythrit an Explosionswärme und Gasmenge um denselben Betrag wie das Knallgas überlegen ist.

[Die Dichte von Sprengkörpern aus Kristallpulver läßt sich durch Anwendung verschieden starken Preßdruckes in weiten Grenzen ändern.]

3. Wenn man einem Explosivstoff eine Substanz beimengt, durch den die Explosionstemperatur T_2 erniedrigt, zugleich aber die Gasmenge n_2 vermehrt wird, so steigt D selbst dann, wenn T_2 um mehr abnimmt als n_2 zunimmt, also $n_2 \cdot T_2$ kleiner wird. Beispielsweise steigt die Detonationsgeschwindigkeit von gepreßter Nitrocellulose ($\varrho = 1{\cdot}3$ kg/l), wenn sie mit 20% Wasser angefeuchtet wird, von 6300 m/sec auf 6800 m/sec. Diese Zunahme wird verständlich, wenn man Gleichung (IIb) betrachtet. Bei der hohen Dichte sind v und $n \cdot b$ nicht sehr verschieden voneinander. Deshalb kann bereits bei einer geringen Vermehrung der Gasmenge n und damit des „Kovolumens" $n \cdot b$ der Faktor $v/v - n_2 \cdot b$ um einen Betrag zunehmen, der eine Erhöhung der Detonationsgeschwindigkeit trotz Erniedrigung der Explosionstemperatur zur Folge hat. In dem vorliegenden Fall wird durch den Wasserzusatz die Gasmenge um etwa denselben Betrag vermehrt, um den die Explosionstemperatur vermindert wird, wobei der Einfluß der Zunahme von n den Ausschlag gibt. Die Aussage der Theorie, daß bei hohen Dichten der Einfluß der Gasmenge auf D gegenüber dem der Explosionstemperatur überwiegt, wird, wie nur am Rande bemerkt sei, allgemein bestätigt.

Nachdem die wichtigsten der experimentellen Tatsachen, die die Aussagen der Theorie über die Detonationsgeschwindigkeit bestätigen, kurz gestreift wurden, soll nun die Detonationsfähigkeit als eine den Explosivstoff kennzeichnende Eigenschaft behandelt werden. An Hand eines einfachen Versuches kann man zeigen, daß die Detonationsfähigkeit ein und desselben Explosivstoffes deutlich mit steigender Dichte abnimmt. Als Vergleichsmaß für die Detonationsfähigkeit eines Explosivstoffes kann die Entfernung dienen, bis zu der die Detonation eines Sprengkörpers von gegebener Form und Größe auf diesen Explosivstoff unter sonst gleichen Bedingungen übertragen wird. Denn die Energiedichte, mit der die vom detonierenden Sprengkörper („Primär"-Körper) ausgesandten Schwaden auf den zu untersuchenden Explosivstoff („Sekundär"-Körper) aufprallen, nimmt mit der Entfernung vom Sprengherd ab.

Der erwähnte Versuch diente zur Ermittlung dieser Entfernung. Er wurde mit Pikrinsäure als Primär- und Sekundärladung durchgeführt (Versuchsanordnung siehe Abb. 2). Während der Primärkörper bei gleichbleibender Dichte angewandt wurde, wurde die des Sekundärkörpers durch Anwendung verschieden hohen Preßdruckes variiert. Das Ergebnis zeigt folgende Tabelle:

Tabelle 1. Dichte des Primärkörpers: 1·55 kg/l.

Dichte der Sekundärladung kg/l	Übertragungsgrenze E mm
1·33	65
1·45	40
1·55	30
1·65	20

Abb. 2.

Die Grenzentfernung E für die Übertragung der Detonation nimmt danach mit steigender Dichte der Sekundärladung deutlich ab. Das heißt aber: Indem wir die Zwischenräume zwischen den Explosivstoffteilchen mehr und mehr durch weiteren Explosivstoff ausfüllen, vermindern wir seine Detonationsfähigkeit, erschweren wir die Bedingungen für das Zustandekommen der Detonation.

Diese auf den ersten Blick überraschende Tatsache, für die, obwohl sie seit einiger Zeit bekannt ist, bisher keine Deutungsversuche vorliegen, wird verständlich, wenn man an die besonderen Bedingungen denkt, die die hydrodynamische Theorie für die Fortpflanzung der Detonationswelle vorschreibt und die auch für die Entstehung der Welle wenigstens qualitativ gelten müssen. Bedingung dafür, daß die Detonationswelle und der an ihrer Front vorhandene jähe Druckanstieg erhalten bleibt ist, daß hier die Moleküle der gerade entstandenen Gasschicht auf die noch unzersetzte Schicht mit einer Energie aufprallen, die hinreicht, um die getroffenen explosiblen Moleküle zum raschen Zerfall anzuregen. Die mittlere thermische Geschwindigkeit der Gasmoleküle reicht hierfür nicht aus, wie aus der Geschwindigkeit der explosiven Verbrennung und ihrer Abhängigkeit von der Temperatur in der Brennzone gefolgert werden muß. Erst dadurch, daß an der Wellenfront zu der mittleren Molekülgeschwindigkeit die der — von der hydrodynamischen Theorie geforderten — Strömung der Schwaden in der Richtung gegen den unzersetzten Explosivstoff hinzutritt, erhalten die Gasmoleküle die zum Zerschlagen der explosiblen Moleküle erforderliche kinetische Energie. Diese Strömung der Schwaden, mit anderen Worten der Verdichtungsstoß an der Wellenfront, durch den sich die Detonation

grundlegend von der explosiven Verbrennung unterscheidet, ist die reaktionskinetische Voraussetzung für die Fortpflanzung der Detonation[1]). Diese Voraussetzung muß nun aber auch erfüllt sein, wenn beim Aufprall der Schwaden auf die Oberfläche des Sekundärkörpers hier eine Detonationswelle starten soll. Die zu diesem Start führenden Vorgänge werden folgende sein: Die Oberflächenschicht wird durch die mit hoher Geschwindigkeit auftreffenden Gasmoleküle gezündet und setzt sich in eine Schicht hochgespannter heißer Gase um, die das Bestreben hat, sich — wie bei einer normalen Verbrennung — in den umgebenden Raum hinein auszudehnen. Der Anfangsdruck in dieser Schicht hängt nun von der in dieser Zone ursprünglich vorhandenen Sprengstoffmenge ab; er ist also um so höher, je größer die Dichte des Sprengstoffes. Damit nun diese primär im Eigenvolumen entstandene Gasschicht verdichtet, d. h. gegen die benachbarte, noch unzersetzte Gasschicht gestoßen werden kann, müssen die aufprallenden Schwaden eine Energiedichte besitzen, die zur Überwindung des Druckes und damit des Ausdehnungsbestrebens der eben entstandenen Gasschicht ausreicht. Je größer die Dichte der Sekundärladung und dadurch der Gasdruck an der Oberfläche beim Zerfall der Oberflächenschicht, um so größer muß die kinetische Energie und Dichte der aufprallenden Schwaden sein; um so geringer wird also die Entfernungsgrenze für die Übertragung der Detonation.

Die Abnahme der Übertragungsentfernung für die Detonation, mit anderen Worten die Abnahme der Detonationsfähigkeit des Explosivstoffes mit steigender Dichte, wie sie der obige Versuch zeigt, ist ein weiterer Beweis dafür, daß die Vorstellungen der hydrodynamischen Theorie der Detonation auch für feste und flüssige Sprengstoffe zutreffen.

---

[1]) Vgl. A. Schmidt, Explosion und Detonation in molekular- und reaktionskinetischer Deutung. Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. **33** (1938) 121 bis 125.

Berlin, Chemisch-Technische Reichsanstalt, Abteilung für explosive Stoffe.

Über den Verlauf einer Photodisproportionierungsreaktion.

Von

Eduard Hertel und Guido Sock[1]).

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 20. 4. 41.)

1. Die von W. Dilthey und F. Quint aufgefundene Photodisproportionierung von Phenyl-dibenzo-xantheniumderivaten wurde mit dem Ziel der Aufklärung des Reaktionsmechanismus untersucht.

2. Es handelt sich um eine echte photochemische Reaktion mit einer Quantenausbeute von 0·03 bis 0·05, die von der Intensität und Wellenlänge des Lichtes, der Konzentration des Ausgangsstoffes und der Reaktionsprodukte sowie der Anwesenheit von Fremdstoffen (N_2, H_2, O_2, *p*-Chinon) unabhängig ist. Der Umsatz ist der absorbierten Lichtmenge direkt proportional, der Temperaturkoeffizient der Reaktion ist klein: 1·1 pro 10°.

3. Im Anschluß an die Lichtabsorption setzt eine intramolekulare Reaktion ein, die entweder zum Ringschluß selbst oder zu einer Vorstufe des Ringschlusses führt. Diese Zwischenstufe ist gegenüber einer Kollision mit einem nicht aktivierten Phenyl-dibenzo-xanthenium-perchloratmolekül instabil, so daß in sekundärer Reaktion die Abgabe der beiden durch den Ringschluß überzählig werdenden Wasserstoffatome erfolgt.

W. Dilthey und F. Quint[2]) machten im Verlauf ihrer Studien über Pyreniumverbindungen 1936 die interessante Entdeckung, daß in der Reihe der 13-Phenyl-dibenzo-xantheniumsalze (I) unter der Einwirkung von Licht eine Disproportionierung stattfindet, deren Endprodukte das entsprechende Dehydreniumsalz (II) und das entsprechende Methanderivat (III) sind. Auf Grund der Befunde von Dilthey und Quint kommt man zu folgender Reaktionsgleichung:

$$2\,[\mathrm{I}]\,ClO_4 \rightarrow [\mathrm{II}]\,ClO_4 + \mathrm{III} + HClO_4.$$

(I) (II) (III)

[1]) D 86. [2]) W. Dilthey und F. Quint, Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 1575.

Unter der Wirkung des Lichtes entstehen aus je zwei Molekülen Xantheniumsalz (I) in nahezu quantitativer Ausbeute je ein Molekül des dehydrierten Salzes (II), in dem sich ein neuer Ring geschlossen hat und ein Molekül des Reduktionsproduktes (III). Die ausgedehnten Untersuchungen von W. DILTHEY, F. QUINT und J. HEINEN[1]) sowie W. DILTHEY, F. QUINT und H. STEPHAN[2]) haben den Reaktionsverlauf an einer stattlichen Anzahl von Derivaten des Grundkörpers (I) bestätigen können. Darüber hinaus konnten die Autoren angeben, welche Bedingungen hinsichtlich der Stellung von Substituenten erfüllt sein müssen, damit die Reaktion stattfinden kann. Im Einvernehmen mit Herrn Prof. DILTHEY nahm der eine von uns die Absorptionsspektren der in Frage stehenden Stoffe auf. Die Ergebnisse wurden in der II. Mitteilung von den genannten Autoren mitgeteilt und diskutiert. Uns interessierte die Reaktion vom photochemischen Standpunkt aus, insbesondere lag uns daran, den Reaktionsmechanismus aufzuklären.

Wir stellten zunächst fest, daß es sich um eine echte photochemische Reaktion handelt, an der das Licht direkt beteiligt ist, so daß die Reaktion in dem Maße fortschreitet, in dem Licht aufgenommen wird. So ist die Bemerkung von DILTHEY und QUINT, daß es „eines Anstoßes von Licht“ bedürfe, zu verstehen.

Bezüglich des Reaktionsmechanismus wäre die Annahme naheliegend, daß ein durch Lichtabsorption aktiviertes Molekül (I) mit einem anderen Molekül (I) zusammenstoßen würde und beim Vorliegen günstiger sterischer und energetischer Bedingungen im Reaktionsknäuel die Umsetzung stattfinden würde. Eine derartige Disproportionierung würde ihr Analogon in dem Zerfall des Jodwasserstoffes haben. Hierbei wären noch zwei Möglichkeiten zu diskutieren:

1. daß beide zum Umsatz gelangenden Moleküle aktiviert sein müßten oder

2. nur einer der im Stoß zum Umsatz gelangenden Reaktionspartner sich im aktiven Zustand zu befinden brauchte.

Andererseits wäre es auch denkbar, daß der Primärakt der chemischen Reaktion, der sich im unmittelbaren Anschluß an die Lichtabsorption abspielt, in einer intramolekularen Umwandlung des aktivierten Moleküls bestände, wodurch der neue Ringschluß entweder vorgebildet oder tatsächlich vollzogen wird. In einer sekundären

[1]) W. DILTHEY, F. QUINT und J. HEINEN, J. prakt. Chem. (2) **152** (1939) 49.

[2]) W. DILTHEY, F. QUINT und H. STEPHAN, J. prakt. Chem. (2) **152** (1939) 99.

Folgereaktion müßten die durch den Ringschluß überflüssig gewordenen Wasserstoffatome an einen Akzeptor abgegeben werden. Dieser Akzeptor würde im vorliegenden Falle — bei Abwesenheit eines wirksamen Oxydationsmittels der Körper (I) selbst sein, der durch Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen in das entsprechende Methanderivat (III) und Überchlorsäure übergehen würde. Zwischen den genannten Möglichkeiten des Reaktionsgeschehens läßt sich auf Grund photokinetischer Untersuchungen entscheiden. Würde der Primärprozeß in einer bimolekularen Reaktion bestehen, so müßte die Reaktionsgeschwindigkeit konzentrationsabhängig sein, und zwar müßte sie proportional dem Quadrat der Konzentration sein. Muß nur eins der Moleküle durch Lichtabsorption aktiviert werden, so müßte die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Lichtintensität sein; wäre hingegen die Aktivierung beider Moleküle erforderlich, so müßte die Reaktionsgeschwindigkeit dem Quadrat der Lichtintensität proportional sein. Besteht dagegen der Primärprozeß in einer intramolekularen Umwandlung, an der nur ein Molekül beteiligt ist, so würde die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Konzentration und nur abhängig von der in der Zeiteinheit absorbierten Lichtmenge sein. Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus war also die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Lichtintensität und der Konzentration des Stoffes zu ermitteln. Außerdem wurden die Quantenausbeute, die spektrale Empfindlichkeit, der Temperaturkoeffizient und der Einfluß von fremden Stoffen im Reaktionssystem ermittelt.

Die Messungen wurden mit genügend intensivem und konstantem Licht bei konstanter Temperatur und unter ständigem Rühren des Reaktionssystems in folgender Apparatur ausgeführt.

Als Lichtquelle dienten Wolframpunktlichtlampen (Type 7·5 G und 4·0 G) mit Leuchtflächen von 6×6 mm² bzw. 2×2 mm². Um zeitliche Konstanz der Lichtquelle zu erreichen, wurden vor die Lampe vier parallel geschaltete Eisen-Wasserstoffwiderstände (Osram) gelegt. Die mit einem Präzisionsamperemeter ermittelte Stromstärke blieb während der Versuche konstant. Die Strahlung der Wolframpunktlichtlampe wurde mit einem Linsensystem (Kondensor und Konvexlinse) parallel gerichtet und mit Hilfe von Blenden das Strahlenbündel auf den gewünschten Querschnitt gebracht. Da es für die energetische Behandlung des Prozesses zweckmäßig ist, nur das Intervall der wirksamen Wellenlängen auf das Reaktionssystem

einwirken zu lassen, wurde dauernd eine Küvette (Schichtdicke 1 cm) mit einer Kupfernitratlösung in den Lichtweg eingeschaltet. Zur Unterteilung des wirksamen Wellenlängenbereiches in einen kurzwelligen Abschnitt und einen langwelligen Abschnitt wurden spezielle Spektralfilter der Firma Schott u. Gen. (Jena) verwandt (GG 7 und *Co*-Glas).

Die Lichtschwächung wurde mit verschiedenen stark geschwärzten photographischen Platten vorgenommen (11%, 33%).

Als Reaktionsgefäße für die Messungen dienten zwei zylindrische Küvetten aus Glas von 8·4 bzw. 2 cm Länge mit planparallelen Platten von 4·7 bzw. 4 cm Durchmesser, an denen ein angeschmolzener Stutzen mit eingeschliffenem Stöpsel zum Füllen, eine Zuleitungskapillare für Stickstoff (zum Rühren des Reaktionssystems) und ein Ableitungsrohr angebracht war. Da die Kapillare nach Beendigung der Belichtung auch zur Probeentnahme diente, konnte die Anordnung im Lichtthermostat mit planparallelen Glasplatten, dessen Temperatur $\pm 0 \cdot 2^\circ$ konstant gehalten war, immer in der gleichen Stellung verbleiben. Der durch Luftverflüssigung gewonnene Stickstoff wurde sorgfältig gereinigt. Seine Verunreinigungen beschränkten sich im allgemeinen auf Sauerstoff (0·1 bis 0·2%), Wasser, Kohlendioxyd und Spuren von Kohlenmonoxyd, Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd und Wasserstoff. Zur Befreiung des Stickstoffes von Sauerstoff wurde er durch eine Waschflasche mit Pyrogallollösung (Gehalt von 5 g Pyrogallol in 15 cm³ Wasser mit 120 g Kalilauge in 80 cm³ Wasser miteinander gemischt) zwei Waschflaschen mit alkalischer Natriumhyposulfitlösung (Gehalt 50 g Hyposulfit in 250 g Wasser mit 40 cm³ wässeriger Natronlauge, Gehalt etwa 42% gemischt) und durch ein Rohr mit Kupferspänen (Temperatur 600° bis 700°) geleitet. Um den Wasserstoff zu entfernen, beschickt man das Rohr gleichzeitig mit Kupferoxyd. Der so vorgereinigte Stickstoff wird mit konzentrierter Schwefelsäure, Natronkalk, Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd getrocknet und gleichzeitig von Verunreinigungen, wie Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff, befreit. Schließlich leitet man ihn durch dasselbe Lösungsmittel, in welchem der zu belichtende Stoff gelöst ist. Der gereinigte Stickstoff wurde zum Rühren des Reaktionssystems und nach Beendigung des Belichtungsversuches zum Herausdrücken der Analysenproben verwandt.

Die Messung der Lichtmenge wurde mit einer Thermosäule, System Moll, Fabrik Kipp & Zonen, Delft, ausgeführt. Da die Thermo-

säule primär eine Temperaturerhöhung durch eine EMK anzeigt, bedarf es zur vollen Ausnutzung ihrer Empfindlichkeit eines Galvanometers von hoher Voltempfindlichkeit, also eines Instrumentes mit geringem innerem Widerstand bei hoher Stromempfindlichkeit. Dieser Hinsicht entsprach ein zur Verfügung stehendes Panzergalvanometer nach RUBENS mit einem inneren Widerstand von 10 Ohm. Zur Erhöhung seiner Empfindlichkeit wurde der Lichtstrahl einige Male gespiegelt und der Ausschlag mittels Fernrohr abgelesen. Die Anordnung des Galvanometers war so dimensioniert, daß ein Lichtstrom von 450 Erg sec^{-1} cm^{-2} einen Ausschlag von 1 Skalenteil hervorrief.

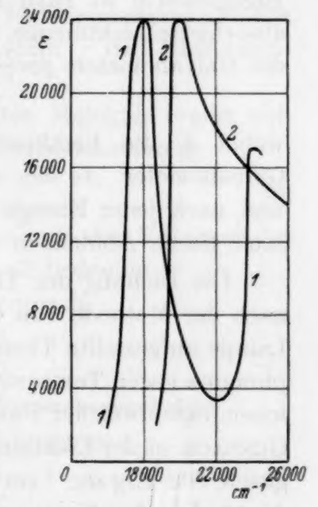


Abb. 1. Absorptionskurven. Lösungsmittel: Essigsäureanhydrid,

1——1 Absorptionskurve des Phenyl-dibenzo-xanthenium-perchlorats in Essigsäureanhydrid.

2——2 Absorptionskurve des Dehydro-phenyl-dibenzo-xanthenium-perchlorats in Essigsäureanhydrid.

Ausführung der Versuche:

Um den Umsatz zu bestimmen, wurden Lösungen des Phenyldibenzo-xanthenium-perchlorats in Essigsäureanhydrid bestimmter Konzentration unter ständigem Rühren mit durchperlendem Stickstoff (des Konzentrationsangleiches wegen) mit Licht, dessen Wellenlängenbereich ungefähr mit dem ersten Absorptionsgebiet des gelösten Stoffes übereinstimmt (Abb. 1), im Reaktionsgefäß bestrahlt. Vor dem Beginn der Bestrahlung ließ man die Lösung im Thermostaten die gewünschte Temperatur annehmen und die Lichtquelle zur konstanten Emission einbrennen. Da die Analyse des Reaktionsgemisches auf chemischen Wege sehr schwer durchzuführen ist, fand eine spektroskopische BestimmungsmethodeVerwendung. Während des photochemischen Prozesses entsteht ein stark lichtabsorbierender Stoff (Körper II) mit einem charakteristischen Absorptionsgebiet, dessen Maximum bei 5600 Å liegt und gegen das Maximum der Absorption des Ausgangsstoffes (I) (bei 4900 Å) um 700 Å verschoben ist (Abb. 2). Das System ändert mit fortschreitender Belichtung seine Farbe, es war also möglich, mit Hilfe des BEERschen Absorptionsgesetzes die Konzentrationsänderung zu bestimmen.

Um den Absolutwert der vom Reaktionsgemisch absorbierten Strahlungsenergie zu messen, wurde 1. die Intensität der Strahlung ohne absorbierende Substanz nur mit Lösungsmittel (Essigsäureanhydrid), 2. die Intensität der Strahlung mit absorbierender Substanz mit einer geeichten Thermosäule bestimmt. Die Differenz der Energiewerte ist nach Berücksichtigung der Reflexionsverluste die absorbierte Lichtmenge. Sie kann bei kleinen Werten den Ausschlägen des Galvanometers proportional gesetzt werden:

$$\varDelta E = K \cdot \varDelta s,$$

wobei K die Eichkonstante der Kombination Thermosäule und Galvanometer, $\varDelta s$ den Ausschlag des Galvanometers bedeutet. Vor und nach jeder Energiemessung wurde der Nullpunkt der Thermosäule durch Abblenden des Strahlenganges bestimmt.

Die Eichung der Thermosäule erfolgte mit der HEFNER-Lampe nach der Methode von GERLACH[1]). Die in 1 m Entfernung von der Lampe aufgestellte Thermosäule war durch das vorgeschriebene Diaphragma gegen Temperatureinflüsse und in jeder Weise gegen Reflexionen irgendwelcher Fremdstrahlen geschützt. Nach Messungen von GERLACH ist der Lichtstrom von einer HEFNER-Lampe in 1 m Abstand gleich 900 Erg $\sec^{-1}$ cm^{-2}. Die Eichungen wurden in verschiedenen Abständen der Kerzen von der Thermosäule ausgeführt, wobei die Ausschläge des Galvanometers s gemessen wurden und mit Hilfe des quadratischen Entfernungsgesetzes $\Phi = J/r^2 \cdot f_T$ die Eichkonstante der Kombination bestimmt, wobei J die Intensität, r der jeweilige Abstand und f_T die Fläche der Thermosäule bedeutet.

Die Gleichung für die Eichkonstante lautet:

$$K = \frac{900 \cdot f_T}{r^2 \cdot s}.$$

Die Werte für die Eichkonstante K sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

	r	$\frac{1}{r}$	s	$\frac{1}{s}$	$K \cdot 10^{-4}$
1.	1·08	0·86	0·17	5·88	2·2997
2.	1·00	1·00	0·20	5·00	2·2770
3.	0·90	1·23	0·25	4·00	2·2405
4.	0·81	1·52	0·30	3·33	2·3043
5.	0·74	1·85	0·36	2·77	2·3316

[1]) GERLACH, Physik. Z. 14 (1913) 577 und 21 (1920) 293.

Der mittlere Wert für K ergibt sich zu $2{\cdot}28 \cdot 10^{-4}$.

Der Reflexionsverlust wurde unter Zugrundelegen der FRESNELschen Formel $r = \frac{(n-1)^2}{(n+2)^2}$ berechnet, er ergab sich zu 15%.

Die Zahl der in 1 Sekunde absorbierten Lichtquanten n beträgt

$$n = \frac{K(so - ss)}{h \cdot \nu (1 - r)}, \qquad (1)$$

wobei K die Eichkonstante, so bzw. ss die Galvanometerausschläge mit reinem Lösungsmittel bzw. Reaktionssystem, r den Reflexionsverlust bedeuten.

Die Zahl der in der Sekunde umgesetzten Moleküle ergibt sich aus der spektroskopisch ermittelten Konzentrationsänderung

$$n' = \frac{\Delta c \cdot V \cdot N_L}{\Delta t \cdot 1000}, \qquad (2)$$

worin Δc die molare Konzentrationsänderung, V das Volumen des Reaktionssystems, Δt das Belichtungsintervall bedeuten.

Für die Quantenausbeute ergibt sich demnach

$$\varphi = \frac{\Delta c \cdot V \cdot N_L \cdot h\nu (1 - r)}{\Delta t \cdot 1000 \cdot K(so - ss)}.$$

Systematische Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

In der tabellarischen Zusammenstellung bedeuten:

- t die Zeit in Minuten,
- T die Temperatur in °C,
- x die Konzentration des Dehydro-phenyl-dibenzo-xanthenium-perchlorats,
- f die Quantenausbeute,
- λ die Wellenlänge,
- $\log \cdot \log \cdot J_0/J_a$ die Extinktion des Dehydro-phenyl-dibenzo-xanthenium-perchlorats,
- c die Konzentration des Phenyl-dibenzo-xanthenium-perchlorats,
- ε den Extinktionskoeffizient des Dehydro-phenyl-dibenzo-xanthenium-perchlorats,
- d die Schichtdicke,
- so den Galvanometerausschlag beim Lösungsmittel,
- ss den Galvanometerausschlag beim gelösten Stoff,
- V die Spannung in Volt,
- A die Stromstärke in Ampere,
- N.P. den Nullpunkt,
- E.P. den Endpunkt.

Tabelle 2. Umsatz XII, $T = 20°$ C, $c = 10^{-4}$, Filter $Cu(NO_3)_2$ in H_2O.

Nr. der Probe	Bemerkung	t	N.P.	E.P.	*80*	*88*	*80 — 88*	A	V	Nr. der Platte
Lösungsmittel	$(CH_3CO)_2O$		5·00 5·00	11·6	6·6			6·5	55	
			5·00 5·00	11·6	6·6			6·5	55	
1.	ohne Chinon	2	5.00 5·00	7·8		2·8	3·8	6·5	55	1. U. XII
2.		4	5·00 4·00	7·8		2·8	3·8	6·5	55	
3.		6	5.00 5·00	7·8		2·6	3·8	6·5	55	
4.		8	5·00 5·00	7·7		2·7	3·9	6·45	55	
5.	ohne Chinon	10	5·00 5·00	7·6		2·6	4·0	6·40	55	2. U. XII
6.		12	5·00 5·00	7·7		2·7	3·9	6·40	55	
7.		15	5·00 5·00	7·8		2·8	3·9	6·5	55	
8.		20	5·00 5·00	7·8		2·8	3·8	6·5	55	
Lösungsmittel	$(CH_3CO)_2O$		5·00 5·00	11·8	6·8			6·5	55	
9.	mit Chinon $^1/_{100}$ norm. Lösung	2	5.00 5·00	8·1		3·1	3·7	6·5	56	3. U. XII
10.		5	5·00 5·00	8·1		3·1	3·7	6·5	56	
11.		8	5·00 5·00	8·0		3·0	3·8	6·5	56	
12.		15	5·00 5·00	7·9		2·9	3·9	6·5	56	

Tabelle 3.

Nr. der Platte	λ	$\log \cdot \log \frac{J_0}{J_a}$	$\log d$	$\log x \cdot \varepsilon$	$\log \varepsilon$	$\log x$	$x_\lambda \cdot 10^5$	$x \cdot 10^5$	t
1. U. XII	57	0·96 − 1	1·7	− 1·74	3,48	− 5·22	0·60	0·68	2
	56	0·96 − 1	1·6	− 1·64	3·47	− 5·11	0·77		
	57	0·96 − 1	1·4	− 1·44	3·48	− 4·92	1·20	1·37	4
	56	0·96 − 1	1·3	− 1·34	3·47	− 4·81	1·54		
	57	0·96 − 1	1·2	− 1·24	3·48	− 4·72	1·90	1·92	6
	56	0·96 − 1	1·2	− 1·24	3·47	− 4·71	1·95		
	57	0·96 − 1	1·1	− 1·14	3·48	− 4·62	2·40	2·42	8
	56	0·96 − 1	1·1	− 1·14	3·47	− 4·61	2·45		
2. U. XII.	57	0·96 − 1	1·0	− 1·04	3·48	− 4·52	3·02	3·45	10
	56	0·96 − 1	0·9	− 0·94	3·47	− 4·41	3·89		
	57	0·96 − 1	0·9	− 0·94	3·48	− 4·42	3·80	3·84	12
	56	0·96 − 1	0·9	− 0·94	3·47	− 4·41	3·89		
	57	0·96 − 1	0·9	− 0·94	3.48	− 4·42	3·89	3·84	15
	56	0·96 − 1	0·9	− 0·94	3·47	− 4·41	3·89		
	57	0·96 − 1	0·9	− 0·94	3·48	− 4·42	3·80	3·84	20
	56	0·96 − 1	0·9	− 0·94	3·47	− 4·41	3·89		
3. U. XII.	57	0·07	1·7	− 1·63	3·48	− 5·11	0·77	0·88	2
	56	0·07	1·6	− 1·53	3·47	− 5·00	1·00		
	57	0·07	1·4	− 1·33	3·48	− 4·81	1·54	1·76	5
	56	0·07	1·3	− 1·23	3·47	− 4·70	1·99		
	57	0·07	1·2	− 1·13	3·48	− 4·61	2·45	2·80	8
	56	0·07	1·1	− 1·03	3·47	− 4·50	3·16		
	57	0·07	1·0	− 0·93	3·48	− 4·41	3·89	3·94	15
	56	0·07	1·0	− 0·93	3·47	− 4·40	3·99		

Als Beispiel für ein Versuchsprotokoll (Tabelle 2) und für die Berechnung der Quantenausbeute greifen wir willkürlich den Umsatz XII heraus.

Die Auswertung des Umsatzes XII, Tabelle 3 erfolgt nach der Gleichung:

$$\log x = \log \cdot \log J_0 / J_a - \log d - \log \varepsilon .$$

Berechnung der Quantenausbeute für den Umsatz XII.

Die Zahl der in 1 Sekunde absorbierten Quanten n ist nach Gleichung (1) zu:

$$n = \frac{K \cdot \Delta s}{(1 - r) h \cdot \nu}$$

gegeben.

Setzt man für die Frequenz ν die Wellenlänge und für die allgemeinen Größen die entsprechenden Zahlenwerte des Umsatzes XII ein, so erhalten wir:

$$n = \frac{2{\cdot}28 \cdot 10^4 \cdot 3{\cdot}8 \cdot 5{\cdot}000 \cdot 10^3 \cdot 10^{-8}}{0{\cdot}85 \cdot 6{\cdot}55 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}},$$

$$n = 2{\cdot}5 \cdot 10^{16}.$$

Die Gleichung (2)

$$n' = \frac{\Delta x \cdot v \cdot N_L}{\Delta t \cdot 1000^2}$$

gibt die Zahl der entstehenden Moleküle an. Die Zahlenwerte betragen für:

$$\Delta x = 1{\cdot}92 \cdot 10^{-5} \text{ Mol-/Liter.}$$

$$\Delta t = 6 \text{ Minuten.}$$

$$v = 23 \text{ cm}^3.$$

Die Zahl der in 1 Sekunde entstehenden Moleküle ist nach Gleichung (2)

$$n' = \frac{1{\cdot}92 \cdot 10^{-5} \cdot 23\ 1{\cdot}01 \cdot 10^{23}}{6{\cdot}10 \cdot 1000}$$

$$n' = 7{\cdot}43 \cdot 10^{14}.$$

Dividiert man n' durch n, so ergibt sich für die Quantenausbeute:

$$\varphi = \frac{n'}{n} = \frac{7{\cdot}4 \cdot 10^{14}}{2{\cdot}5 \cdot 10^{16}} = 2{\cdot}9 \cdot 10^{-2}$$

$$\varphi = 0{\cdot}029,$$

ein Wert von etwa 0·03, d. h. auf 1 Molekül kommen 33 Quanten.

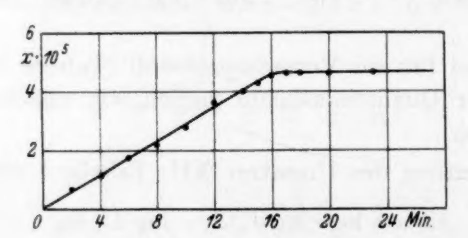


Abb. 2. Darstellung des Umsatzes VI.

Für die anderen Umsetzungen erfolgt die Aufnahme, Auswertung und Berechnung analog. Die Ergebnisse und Auswertungen finden sich in den Tabellen 4 bis 10 zusammengestellt. Abb. 2 gibt die graphische Darstellung des Umsatzes VI wieder.

Tabelle 4. $c = 10^{-4}$, $T = 30°$ C, Filter $Cu(NO_3)_2$ in H_2O.

Umsatz	J charakterisiert durch so								
V		t	1	2	3	4	5	10	15
		$x \cdot 10^5$	0·5	0·73	1·01	1·2	1·41	2·60	3·84
		t	16	18	19	20	30	40	50
		$x \cdot 10^5$	4·26	4·50	4·47	4·52	4·60	4·70	4·75
VI	9·3	t	2	4	6	8	10	12	14
		$x \cdot 10^5$	0·73	1·14	1·81	2·27	2·87	3·81	4·09
		t	15	16	17	18	19	20	23
		$x \cdot 10^5$	4·29	4·56	4·6	4·6	4·6	4·6	4·6

Tabelle 5. $c = 0·5 \cdot 10^{-4}$, $T = 30°$ C, Filter $Cu(NO_3)_2$ in H_2O.

Umsatz	J charakterisiert durch so	φ									
VII	11·2	—	t	2	4	5	6	7	8	10	13
			$x \cdot 10^3$	0·81	1·54	1·70	2·05	1·95	1·99	1·98	2·10
VIII	7·2	0·03	t	2	3	4	5	6	7	8	10
			$x \cdot 10^3$	0·58	0·89	1·23	1·39	1·85	2·05	1·95	2·05

Tabelle 6. $c = 10^{-4}$, $T = 62$ °C, Filter $Cu(NO_3)_2$ in H_2O.

Umsatz	J charakterisiert durch so									
IX	11·8	t	3	6	9	12	15	16	17	20
		$x \cdot 10^5$	1·21	2·42	3·59	4·53	4·95	4·95	4·95	4·95

Tabelle 7. $c = 10^{-4}$, $T = 25°$ C, Filter $Cu(NO_3)_2$ in H_2O und Gelbfilter. $\lambda = 5000$ Å.

Umsatz	J charakterisiert durch so	φ					
X	3·6	0·05	t	5	10	15	25
			$x \cdot 10^5$	0·8	1·85	2·74	3·85

Tabelle 8. $c = 10^{-4}$, $T = 25°$ C, Filter $Cu(NO_3)_2$ in H_2O und Kobaltfilter. $\lambda = 4500$ Å.

Umsatz	J charakterisiert durch so	φ					
XI	0·6	0·05	t $x \cdot 10^5$	5 —	10 0·63	15 1·09	25 1·81

Tabelle 9. $c = 10^{-4}$, $T = 20°$ C, Filter $Cu(NO_3)_2$ in H_2O, Zusatz: Chinon, $\lambda = 4000$ Å.

Umsatz	J charakterisiert durch so	φ									
XII ohne Chinon	6·6	0·03	t $x \cdot 10^5$	2 0·68	4 1·37	6 1·92	8 2·42	10 3·45	12 3·84	15 3·84	20 3·84
XIII mit Chinon	0·8		t $x \cdot 10^5$	2 0·88	5 1·76	8 2·80	15 3·94				

Tabelle 10. $c = 10^{-4}$, $T = 20°$ C, Filter $Cu(NO_3)_2$ in H_2O, $\lambda = 5000$ Å.

Umsatz	J (%)	φ					
XIII	100	0·03	t $x \cdot 10^5$	3 1·2	5 2·2	7 2·8	10 3·3
	33	0·05	t $x \cdot 10^5$	9 1·50	16 2·5	21 3·0	30 3·3
	11	0·05	t $x \cdot 10^5$	27 2·10	45 3·3	63 3·9	90 4·5

V. Diskussion der Ergebnisse.

Die Ergebnisse der geschilderten Versuche lassen sich durch folgende Sätze zusammenfassend zur Darstellung bringen:

1. Unter allen Bedingungen führt die Einwirkung von Licht, das vom ersten Absorptionsgebiet des in Essigsäureanhydrid gelösten Phenyl-dibenzo-xanthenium-perchlorats absorbiert wird, zu einer Disproportionierung dieses Körpers im Sinne der oben angegebenen Reaktionsgleichung.

Bei genügender Dauer der Lichteinwirkung verläuft die Reaktion quantitativ.

2. Der höchste Wert für die Quantenausbeute (berechnet für die Bildung des Dehydreniumsalzes Stoff II) ist 0·05, der niedrigste 0·03.

Für das Schwanken der Quantenausbeute zwischen diesen Werten kann eine Erklärung nicht gegeben werden.

3. Die Quantenausbeute ist unabhängig von:

a) der Intensität des Lichtes, die zwischen 100% und 11% variiert wurde;

b) der Wellenlänge des Lichtes; Licht im Wellenlängenbereich von 5900 bis 4950 Å (Gelbfilter) bewirkt die gleiche Quantenausbeute wie im Wellenlängenbereich von 4100 bis 4950 Å (Kobaltfilter);

c) der Konzentration des Ausgangsstoffes, die im Ansatz zwischen 10^{-4} und $0{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$ variiert wurde und im Verlauf der Versuche auf praktisch Null herabsank;

d) der Konzentration der Reaktionsprodukte;

e) der Anwesenheit von Fremdgasen wie N_2, H_2, O_2, die den Reaktionsablauf in keiner Weise beeinflussen;

f) der Anwesenheit von Oxydationsmitteln, wie *p*-Chinon, das bis zu einer Konzentration von 10^{-2} dem Reaktionssystem zugesetzt wurde. Das *p*-Chinon erwies sich für den Ablauf der Reaktion als völlig wirkungslos.

4. Der Temperaturkoeffizient der Reaktion beträgt 1·1 bezogen auf 10° Temperaturerhöhung.

Folgende Überlegungen führen zu einer Deutung des Reaktionsgeschehens:

1. Da die Quantenausbeute unabhängig von der Intensität ist und die Reaktion proportional der absorbierten Lichtmenge fortschreitet, ist zu schließen, daß zum Zustandekommen der Reaktion nur ein Molekül aktiviert zu werden braucht, wäre zum Zustandekommen der Disproportionierung der Zusammenstoß zweier aktivierter Moleküle erforderlich, so müßte die Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem Quadrat der Lichtintensität sein.

2. Da die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Konzentration des Ausgangsstoffes ist, folgt, daß die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion nicht bimolekular ist, daß sich vielmehr an den Primärakt der Lichtabsorption ein intramolekularer Vorgang anschließt, dessen Geschwindigkeit reaktionsgeschwindigkeitsbestimmend für den Gesamtvorgang ist.

3. Die Unabhängigkeit von der Wellenlänge des absorbierten Lichtes beweist, daß die durch Absorption im ersten Absorptionsgebiet aufgenommene Energiemenge in jedem Falle ausreicht, um den Energiebedarf der intramolekularen Reaktion zu decken.

4. Daß die Quantenausbeute kleiner als Eins ist, bedeutet, daß nicht jedes aktivierte Molekül zur Umsetzung führt, was nach dem unter 1 und 2 Gesagten darauf zurückgeführt werden muß, daß sich nur in 3 bis 5 Fällen von 100 der intramolekulare Prozeß an die Lichtabsorption anschließt. Das ist verständlich, wenn man in Betracht zieht, daß zum Zustandekommen des Ringschlusses eine Kollision an den mit x bezeichneten Stellen innerhalb des Phenyl-dibenzo-xanthenium-perchloratmoleküls stattfinden muß. Nun dürfte die Verbindungslinie zwischen dem zentralen C-Atom und dem C-Atom des Phenylkernes eine Achse freier Drehbarkeit sein, um die der Phenylkern rotiert. Nur wenn innerhalb der Lebensdauer des angeregten Zustandes der Phenylkern eine Lage annimmt, die zur Kollision führen kann, sind die räumlichen Bedingungen für das Zustandekommen des Ringschlusses gegeben. Andernfalls klingt der aktivierte Zustand ab, ohne zu einem Umsatz Veranlassung gegeben zu haben. Die Wahrscheinlichkeit für das Zustandekommen einer wirksamen Kollision innerhalb der Lebensdauer eines aktivierten Zustandes ist also etwa 1:20 und 1:30. Es ist verständlich, daß diese Wahrscheinlichkeit mit steigender Temperatur zunimmt und zu einem Temperaturkoeffizienten größer als Eins führt.

5. Wir nehmen an, daß die im Anschluß an die primäre Lichtabsorption einsetzende intramolekulare Reaktion entweder zum Ringschluß selbst oder aber zu einer Vorstufe des Ringschlusses führt. Diese Zwischenstufe ist gegenüber einer Kollision mit einem nicht aktivierten Phenyl-dibenzo-xanthenium-perchloratmolekül instabil, so daß ein solcher Zusammenstoß zur Stabilisierung des Zwischenproduktes zum Dehydreniumkörper unter Abgabe von 2 Wasserstoffatomen an den Stoßpartner erfolgt, welcher durch die Aufnahme des Wasserstoffes zum Methanderivat reduziert wird. Bei dieser Stabilisierungsreaktion scheint es sich um eine spezifische Wirkung zu handeln, da Sauerstoff und Chinon nicht als Dehydrierungsmittel wirksam werden können.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bewilligung von Mitteln, der Justus-Liebig-Gesellschaft für Gewährung eines Stipendiums, Herrn Prof. Dr. W. Dilthey für die Überlassung einiger Präparate aufrichtig zu danken.

Danzig-Langfuhr, Physikalisch-chemisches Institut der Techn. Hochschule.

Zur Kinetik der Formaldehyd–Phenolkondensation.

Von

Hans v. Euler und Susanne v. Kispéczy.

(Mit 6 Abbildungen im Text.)

[Eingegangen am 10. 5. 41.)

Die bereits 1872 durch A. v. Baeyer beobachtete Bildung harziger Massen aus Phenol und Formaldehyd ist in ihrer großen technischen Bedeutung erst viel später, und zwar von Baekeland, erkannt worden. Baekelands grundlegende Ergebnisse (1908) sind Ausgangspunkte geworden für eine außerordentlich große Zahl von Versuchen, bei welchen man meist technisch-präparative Ziele verfolgt hat. Reaktionskinetische Messungen liegen bis jetzt nur in recht beschränktem Umfang vor[1]), so daß wesentliche Fragen, welche den Mechanismus und zeitlichen Verlauf der einzelnen Reaktionsphasen betreffen, noch unbeantwortet geblieben sind. Dies erklärt sich zum Teil durch die nicht unerheblichen analytischen Schwierigkeiten, welchen man begegnet, wenn man nicht nur die Reaktionszeiten bis zum Eintreten der Harzabscheidung bestimmen, sondern auch die einleitenden Kondensationsvorgänge messen will.

Die Darstellung der Kunstmassen vom Typus der Phenoplasten wird eingeleitet durch die Kondensation der beiden Reaktionskomponenten; dieselbe kann in alkalischem oder in saurem Medium verlaufen, und führt dementsprechend zu Stoffen, welche sich durch Löslichkeit, Schmelzbarkeit und physikalische Eigenschaften unterscheiden. In jedem Fall tritt aber der Formaldehydrest nur in die *o*- und *p*-Stellungen zum Phenolhydroxyl in den Benzolkern ein, und zwar können so viele Methylolgruppen eingeführt werden, als reaktionsfähige Stellen in dem betreffenden Phenol vorkommen, also im Phenol selbst 3, im *m*-Kresol ebenfalls 3, im *o*- und *p*-Kresol nur 2, im symmetrischen *o*-Xylenol nur 1. Dagegen besitzen die zweiwertigen Phenole Hydrochinon und Pyrokatechin, wie leicht ersichtlich, vier reaktionsfähige Stellen.

---

[1]) Stäger, Helv. chim. Acta **14** (1931) 285. Novák und Cech, Ind. Eng. Chem. **24** (1932) 1275. Koebner, Z. angew. Ch. **46** (1933) 253. Holmes und Megson, J. Soc. chem. Ind. **52** (1933) 415. Megson, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 336. J. Soc. chem. Ind. **57** (1938) 189; **58** (1939) 131. Granger, Ind. Eng. Chem. **29** (1937) 1305. M. M. Sprung, J. Amer. chem. Soc. **63** (1941) 334.

Kondensiert man in alkalischem Medium, so bilden sich aus den zunächst entstehenden Phenolalkoholen (I) beim Erhitzen härtbare Harze, nämlich die in organischen Lösungsmitteln löslichen und leicht schmelzbaren Resole.

Bei saurer Kondensation entstehen aus Phenolen und Formaldehyd die in organischen Lösungsmitteln leicht löslichen und schmelzbaren Novolake, Mehrkernverbindungen vom Typus des Dioxydiphenyl-methans (II)

OH — CH_2OH (I)

OH — CH_2 — [OH — CH_2]$_n$ — OH (II)

Die zur weiteren Kondensation erforderlichen Methylolgruppen, welche die Novolake — im Gegensatz zu den Resolen — nicht besitzen, müssen erst durch Zusatz von weiterem Formaldehyd zugeführt werden. Beim Erhitzen mit Formaldehyd gehen die Novolake in unlösliche und unschmelzbare Harze, Resite, über.

Auch die Resole liefern — und zwar unter der Abspaltung von Wasser und Formaldehyd — bei der Härtung Resite.

Die reaktionskinetischen Fragen, welche sich hier zunächst ergeben, gelten einerseits dem Mechanismus und zeitlichen Verlauf der Kondensationsvorgänge und andererseits der Härtung.

1. Verlauf des Aldehydverbrauches in Phenol—Formaldehyd-Mischungen.

Sowohl die Bildung der Novolake als der Resole besteht in aufeinander folgenden Reaktionen, welche in zwei Gruppen zusammengefaßt werden können: 1. den Eintritt des Methylolrestes in das Phenolmolekül und 2. die Kondensation eines Mol Phenolalkohol mit einem zweiten Mol, wobei ein Kernwasserstoffatom in Reaktion tritt und eine Methylenbrücke entsteht.

Bei der einleitenden Reaktion verschwindet also Formaldehyd und die Geschwindigkeit der Reaktion kann also durch die zeitliche Abnahme des Formaldehydes in der Reaktionsmischung gemessen werden. Die Bestimmung des Formaldehyds geschah als 2,4-Dinitrophenylhydrazon, das, in Essigester gelöst, durch Zusatz von alkoholischer Natronlauge in einen roten Farbstoff übergeführt und colorimetrisch im Stufenphotometer gemessen wird.

Bei Versuchen in saurer Lösung gestaltete sich die Methode folgendermaßen:

0·02 Mol des Phenols wurden in einer Mischung von 17 cm³ 96%igem Alkohol und 22 cm³ Wasser gelöst und auf 0° abgekühlt. Die Mischung wird dann mit 1·6 cm³ konzentrierter *HCl* ($D = 1{\cdot}19$) und mit 0·75 cm³ 40%iger Formaldehydlösung entsprechend 0·01 Mol Formaldehyd versetzt. Je 3 cm³ dieser Mischung wurden in Reagenzgläsern eingeschmolzen und im Thermostaten oder Wasserbad auf die gewünschte Temperatur gebracht. Nach gewissen Zeiten wurden die Einschmelzröhrchen auf 0° abgekühlt, eventuell ausfallendes Reakt-

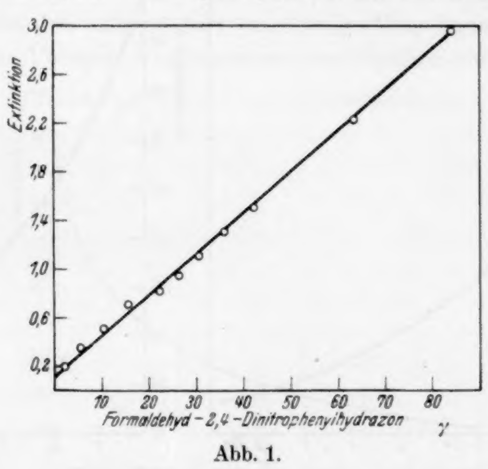


Abb. 1.

tionsprodukt wurde abzentrifugiert und von der überstehenden Lösung wurde 1 cm³ (Lösung 1 cm³) in die Dinitrophenylhydrazinlösung einpipettiert. Letztere bestand aus 26 cm³ einer 0·5%igen Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 2·5 norm. *HCl* und 12 cm³ abs. Alkohol. Das Formaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon wurde 30 Minuten nach dem Ausfallen auf einem Glasfiltertiegel abfiltriert, mit 2 norm. *HCl* und dest. Wasser gewaschen und bei 100° 30 Minuten getrocknet. Das Hydrazon wurde mit 50 cm³ Äthylacetat quantitativ in Lösung gebracht. Hierauf wurde 1 cm³ der gelben Lösung mit Äthylacetat auf 100 cm³ verdünnt. Von dieser Lösung wurden 5 cm³ mit 5 cm³ einer 1%igen äthylalkoholischen Natronlauge versetzt und die entstehende rote Lösung wurde im Zeißschen Stufenphotometer bei 3 cm Schichtdicke mit Filter S 53 photometriert. Wie wir festgestellt haben ist die Extinktion proportional der Hydrazonmenge (siehe Abb. 1).

Versuche.

Wir haben als Versuchsmaterial zwei Xylenole gewählt, weil diese Phenole nur eine reaktive Stelle im Kern besitzen, so daß die Reaktion sich auf den Eintritt einer Methylolgruppe beschränken muß. Demgemäß zeigen die Versuche mit diesen Substraten auch einen Reaktionsverlauf, welcher sich dem zu erwartenden, nämlich demjenigen 2. Ordnung gut anschließt.

Versuch 1. Reaktionsmischung: 1·22 g 1:3:4 Xylenol. 0·35 cm^3 Formaldehyd, 40% ig. 0·8 cm^3 konz. *HCl* (37% ig). 17 cm^3 Äthanol 96% ig. 22 cm^3 dest. Wasser.

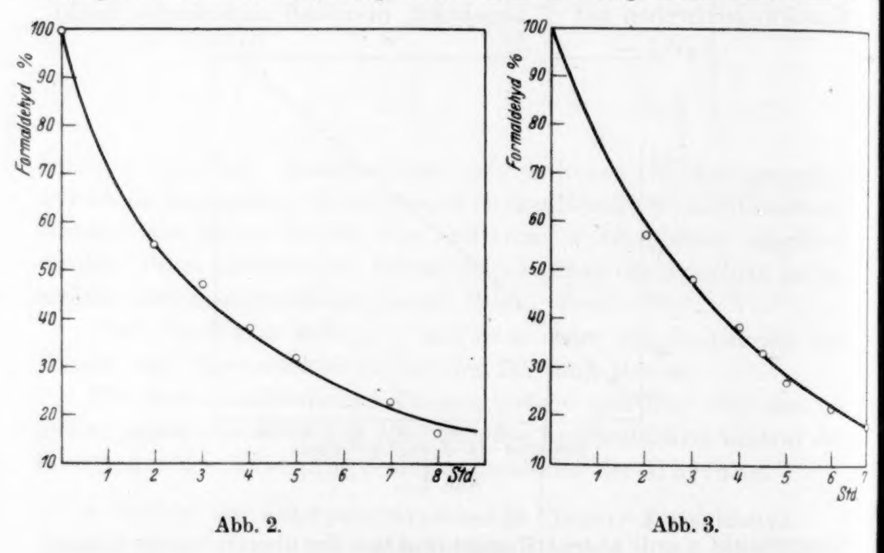


Abb. 2. Abb. 3.

Nach einer Vorprobe bei 37° wurde die Reaktionstemperatur 100° gewählt. Auch nach 3 Stunden war die anwesende Formaldehydmenge noch unverändert. Die Konzentration der katalysierenden Säure war hier rund 0·16 norm. Da unter diesen Bedingungen die Reaktionsgeschwindigkeit nicht meßbar, jedenfalls außerordentlich gering war, wurde ein Versuch mit höheren Konzentrationen angestellt.

Versuch 2. Reaktionsmischung: 2·44 g Xylenol (1:3:4). 0·75 cm^3 Formaldehyd (40% ig). 1·6 cm^3 konz. *HCl* (37% ig). 17 cm^3 Äthanol. 22 cm^3 dest. Wasser.

Hier ließ sich die Formaldehydabnahme schon nach kurzer Zeit nachweisen. Die Kurve der Abb. 2 zeigt einen Verlauf, welcher sehr angenähert einer Reaktion 2. Ordnung entspricht, sowie theoretisch zu erwarten ist.

Berechnet man diese Konstante nach der Formel

$$k = \frac{1}{(a-b)t} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a},$$

(die Konzentration des Xylenols (a) ist doppelt so groß wie die des Formaldehyds (b), so ergeben sich folgende Werte:

Minuten:	120	180	240	300	450
$k \cdot 10^4$:	123	118	113	—115	—109

Versuch 3. 2·44 g Xylenol (1:3:2). 0·75 cm³ Formaldehyd (40% ig). 1·6 cm³ konz. HCl ($d = 1{\cdot}19$). 17 cm³ Alkohol (96% ig). 22 cm³ Wasser.

Die Reaktionskonstanten 2. Ordnung ergaben folgende Werte:

Minuten:	120	180	240	360
$k \cdot 10^4$:	110	110	114	124

Die Konstanten stiegen hier ein wenig. Dies kann beruhen auf den bei diesem Versuch eingetretenen analytischen Schwierigkeiten.

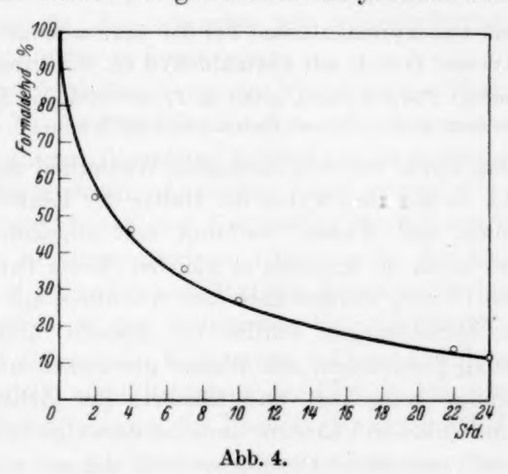


Abb. 4.

Versuch 4. 2·44 g Xyleno l(1:3:4). 40 cm³ 2% iges $NaOH$. 1·50 cm³ Formaldehyd (40% ig) (siehe Abb. 4).

Die Konstanten dieser in alkalischer Lösung verlaufenden Reaktionen waren die folgenden:

Minuten:	120	240	420	600	1320	1440
$k \cdot 10^4$:	133	117	106	104	107	112

Ein mit unsubstituiertem Phenol angestellter Versuch in saurer Lösung (1·88 g Phenol + 0·75 cm³ Formaldehyd, 40%ig + 1·6 cm³ konz. Salzsäure + 17 cm³ Äthanol, 96%ig + 22 cm³ dest. Wasser) zeigte, daß die Reaktion mit Formaldehyd unter analogen Bedingungen (angenähert zweimal) schneller verläuft als mit Xylenol.

Versuch 5. 1·88 g Phenol, 0·75 cm³ Formaldehyd (40%ig), 1·6 cm³ konz. *HCl* (37%ig), 17 cm³ Äthanol, 22 cm³ dest. Wasser.

Minuten:	30	60	90	120	
$k \cdot 10^4$:	205	188	189	189	Mittelw. 192

Der Mittelwert der Reaktionskonstanten für Phenol übersteigt denjenigen für Xylenole mit etwa 75%.

Diese Reaktion unterscheidet sich insofern von den Versuchen mit Xylenol, als das Phenol drei reaktive Stellen besitzt, welche mit verschiedener Geschwindigkeit reagieren [1]). Immerhin ist die Geschwindigkeit des Eintrittes der ersten Methylolgruppe wesentlich größer als die Geschwindigkeit, mit welcher sich der Di- und Trialkohol bildet. Wir kommen später noch auf diese stufenweise Substitution zurück.

Nachweis von Xylenolalkohol bei der sauren Kondensation von Xylenol (1:3:4) mit Formaldehyd (A. O. Casperson).

Versuchsansatz: 2·44 g Xylenol, gelöst in 17 cm³ 96%igen Äthanol + 22 cm³ Wasser. 1·6 cm³ konz. *HCl*. 0·75 cm³ Formaldehyd (40%ig).

Die Lösung wurde auf dem siedenden Wasserbad unter Rückfluß erwärmt. Nach 30 Minuten wurde die Hälfte der Reaktionsmischung herausgenommen, mit Wasser verdünnt und abgekühlt. Der Rest wurde nach weiteren 30 Minuten in gleicher Weise behandelt.

Die beiden Proben wurden nach dem Abkühlen mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösungen wurden mit Bisulfit- und hierauf mit Bicarbonatlösung geschüttelt, mit Wasser gewaschen und schließlich mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Der Äther wurde abdestilliert, zum Schluß in Vakuum, um eine unnötige Erwärmung des Rückstandes zu vermeiden. Die Rückstände, die aus einem Gemisch von ungeändertem Xylenol, Dixylenylmethan und eventuell Xylenolalkohol bestanden, waren fast farblose Öle.

Je 3 Tropfen der beiden Öle wurden in je 1 cm³ 96%igem Alkohol gelöst und mit 5 Tropfen 0·3%iger alkoholischer *FeCl*-Lösung versetzt. Hierbei gab die 30-Minuten-Probe eine deutliche, die 60-Minuten-Probe eine nur schwache Blaufärbung.

In Kontrollversuchen wurde fetsgestellt, daß Xylenol und Dixylenylmethan unter den gleichen Bedingungen keine Farbreaktion mit $FeCl_3$ geben, während Xylenolalkohol die für *o*-Oxybenzylalkohole typische Blaufärbung zeigt, die im Farbton mit der im obigen Ver-

[1]) Daß sich auch Phenoltrialkohol bilden kann, ist kürzlich gezeigt worden (H. A. Bruson und C. W. MacMullen, J. Amer. chem. Soc. **63** (1941) 270).

such erhaltenen übereinstimmte. Weitere Kontrollproben zeigten, daß auch in Gemischen von Xylenolalkohol mit überschüssigem Xylenol bzw. Dixylenylmethan bzw. Xylenol—Dixylenylmethan die blaue Farbreaktion des Xylenolalkohol in Erscheinung tritt, wenn auch etwas weniger intensiv als mit Xylenolalkohol allein.

Der Ausfall des oben beschriebenen Versuches darf also so gedeutet werden, daß bei der sauren Kondensation des Xylenols mit Formaldehyd, deren Endprodukt bekanntlich das Dixylenylmethan ist (Fries und Kann)[1]), nebenbei auch Xylenolalkohol auftritt. Der Befund, daß nach 60 Minuten Reaktionsdauer weniger Xylenolalkohol nachweisbar ist als nach 30 Minuten ist gut vereinbar mit der Auffassung, daß der Xylenolalkohol das primäre Reaktionsprodukt darstellt, das sekundär mit unverändertem Xylenol zu Dixylenylmethan weiter kondensiert.

Was nun den Mechanismus des Eintrittes der Methylolgruppe in den Kern des Phenols betrifft, wobei es sich um eine direkte Bindung des *C*-Atoms an den Benzolring handelt, so sei zunächst auf analoge Reaktionen hingewiesen. Analogien liegen vor in der Synthese der Salizylsäure aus Phenol und Kohlendioxyd (Kolbesche Reaktion), ferner — bis zu einem gewissen Grade — in der Einwirkung von Chloroform auf Phenolat nach Reimer-Tiemann, in der Bildung von Oxyketonen sowie in den Friesschen Verschiebungen.

Auch bei allen diesen Reaktionen tritt ein *C*-Substitution in der *o*- bzw. *p*-Stellung zur *OH*-Gruppe des Phenols ein, wie dies ja auch bei anderen Substitutionen des Phenols (Halogen, SO_3H) der Fall ist.

Daß die *o*- und *p*-Kernwasserstoffatome des Phenols aktiviert sind, kann mit dem Auftreten der zuerst von Thiele in Betracht gezogenen Tautomerie der Phenolformen in Zusammenhang gesetzt werden. Wie einerseits diese nunmehr als Mesomerie zu bezeichnende Tautomerie und andererseits die Substitutionsfähigkeit des Phenols von der Acidität beeinflußt wird, ist unseres Wissens nicht untersucht. Da ein elektromerer Effekt auch die Reaktionsfähigkeit der zweiten Reaktionskomponente, nämlich des Formaldehyds, ändern wird, so ist der Einfluß der Acidität auf die Kondensationsgeschwindigkeit schwer zu deuten.

Wir gehen auf die oben erwähnte Analogie der Phenolalkoholbildung mit der Kolbeschen Reaktion zurück, in diesem Fall ist das

[1]) Fries und Kann, Liebigs Ann. Chem. **1907**, 352, 353.

Auftreten eines Zwischenproduktes, nämlich des Salzes der Phenylkohlensäure, $C_6H_5 \cdot O \cdot CO_2Na$ festgestellt, und so kann die primäre Bildung eines Phenolhalbacetales, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2OH$, bei der Phenolkondensation, wie auch schon BAEKELAND und BENDER angenommen haben[1]), als wahrscheinlich bezeichnet werden. BARTHEL[2]) hat zwar das Auftreten eines Zwischenproduktes bei der Novolakbildung in Abrede gestellt, und zwar auf Grund des Umstandes, daß der Methylenäther des Phenols gegen verdünnte Salzsäure praktisch beständig ist. Dagegen kann aber geltend gemacht werden, daß das vermutlich entstehende Phenolhalbacetal labiler sein dürfte als der von BARTHEL untersuchte Methylenäther.

Man kann in Betracht ziehen, daß die primäre Reaktion des Formaldehyds mit den Substituenten (OH) die Voraussetzung ist für den nachfolgenden Eintritt des CH_2OH-Restes in den Kern. In diesem Zusammenhang sei hier an die Reaktion zwischen aromatischen Aminen und Formaldehyd erinnert. Wie schon EBERHARDT und WELTER[3]) festgestellt haben, entsteht aus Anilin und Formaldehyd in alkalischer Lösung zunächst Methylendiphenyldiimid, welches sich dann in das Diphenylmethanderivat umlagert.

$$C_6H_5-NH-CH_2-NH-C_6H_5 \rightarrow H_2N-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-NH_2.$$

Ähnliche Reaktionen mit nachfolgender Harzbildung haben EIBNER, AUWERS[4]), ULLMANN, EISNER und WAGNER[5]) beschrieben; der Endeffekt ist, daß die Aminogruppen sich schließlich in *p*-Stellung zum Methylrest befinden. Was die Kondensation von $R \cdot CH_2OH$ mit $H_2N \cdot C_6H_5$ betrifft, so wurde von EULER und NYSTRÖM[6]) am Beispiel Xylenolalkohol + Toluidin die Bildung eines Produktes vom Typus $R_1 \cdot CH_2-NH \cdot R_2$ beschrieben.

Formaldehyd tritt also nicht nur in Phenole sondern auch in aromatische Amine ein. Da die Kinetik dieses Vorganges noch nie untersucht worden ist, haben wir einen Versuch mit Anilin unter den gleichen Bedingungen wie mit Xylenol und Phenol in saurer Lösung angestellt (1·86 g Anilin + 1·50 cm³ Formaldehyd, 40% ig, + 1·6 cm³ konz. Salzsäure + 17 cm³ Äthanol, 96% ig, + 22 cm³ dest. Wasser).

---

[1]) BAEKELAND und BENDER, Ind. Engng. Chem. **17** (1925) 225. [2]) BARTHEL, Diss., Leipzig 1936. [3]) EBERHARDT und WELTER, Ber. dtsch. chem. Ges. **27** (1895) 1804. [4]) AUWERS und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. **356** (1907) 124. [5]) EISNER und WAGNER, J. Amer. chem. Soc. **56** (1938) 934. WAGNER, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1944. [6]) EULER und NYSTRÖM, Sv. Vet. Akad. Arkiv Kem. 14 B, Nr. 26 (1940).

Es entsteht gleich im Anfang der Reaktion eine Fällung von Anhydroformaldehyd. Die weitere Reaktion verläuft schon bei 37° so schnell, daß nach wenigen Minuten kein Formaldehyd mehr nachgewiesen werden kann.

Kürzlich hat M. M. SPRUNG (loc. cit.) die Reaktionsgeschwindigkeiten von Formaldehyd mit verschiedenen Phenolen in alkalischer Lösung vergleichend untersucht, und zwar an Phenol selbst, an acht aliphatischen Phenolen und an Saligenin[1]).

SPRUNG bestimmte den während der Reaktion verschwundenen Formaldehyd nach einer Methode von CAMBIER und NORDLANDER mittels Hydroxylamin-*HCl*. Außerdem bestimmte er von Zeit zu Zeit in der Reaktionsmischung die noch freien reaktiven Stellen in den Benzolkernen durch Bromierung mittels Bromid-Bromatlösung nach KOPPESCHAAR[2]). Unter den von ihm eingehaltenen Versuchsbedingungen werden Phenole in der *o*- und *p*-Stellung quantitativ bromiert: die Methylolgruppe soll sich verhalten „wie wenn sie nicht anwesend wäre".

Versuche zur Bromierung von Phenolen und deren Kondensationsprodukten mit Formaldehyd, sowie *o*-Oxydibenzyläthern (SVEN TINGSTAM).

Durch die nachstehend beschriebenen Versuche am Xylenol (1:3:4) und einigen seiner Derivate soll SPRUNGS eben genannte Annahme geprüft werden, daß Phenole mit Methylolgruppen so reagieren, als ob die letzteren nicht vorhanden wären, d. h., daß die Methylolgruppen abgespalten und durch *Br* ersetzt werden. Gleichzeitig wurde untersucht, wie sich der durch Erhitzen („Härtung") des Xylenolalkohols entstehende Bis-(2-oxy-3,5-dimethyl-)benzyläther[3]) bei der Bromierung verhält.

Es kam die Methode von KOPPESCHAAR in der von SPRUNG angegebenen Ausführungsform zur Anwendung.

10 cm³ einer alkalischen Lösung des betreffenden Phenols, entsprechend 0·02 bis 0·04 g des Phenols, wurden in einem 250 cm³-ERLENMEYER-Kolben mit eingeschliffenem Stopfen mit 25 cm³ einer

[1]) MEGSON und Mitarbeiter (loc. cit.) haben in zahlreichen Versuchen die bis zur beginnenden Harzbildung erforderliche Zeit gemessen, wobei es sich offenbar hauptsächlich darum gehandelt hat, Reaktionsfähigkeit und Anwendbarkeit verschiedener Phenolhomologer zu vergleichen; über die einzelnen Phasen der Kondensation geben diese Versuche keinen Aufschluß, und sie lassen sich auch nicht kinetisch auswerten.

[2]) KOPPESCHAAR, Z. analyt. Ch. **15** (1876) 233. [3]) EULER, ADLER und CEDWALL, Sv. Vet. Akad. Arkiv Kem. **14 A**, im Druck.

annähernd 0·1 norm. $KBrO_3$-Lösung, 10 cm³ 2 norm. KBr-Lösung und 50 cm³ H_2O versetzt, und das Gemisch mittels 3 cm³ konz. HCl angesäuert. Die Einwirkung des Broms erfolgte während 10 Minuten unter häufigem Umschütteln. Hierauf wurden 10 cm³ 10%iger KJ-Lösung zugesetzt und 10 Minuten unter gelegentlichem Umschütteln stehen gelassen. Das ausgeschiedene Jod wurde mit 0·1 norm. Thiosulfat mit Stärke als Indikator titriert.

In der Blindprobe ohne Phenol verbrauchten 25 cm³ der angewandten $KBrO_3$-Lösung 24·81 cm³ 0·1 norm. Thiosulfat. Die im Versuch mit einem Phenol verbrauchte Anzahl Äquivalente *Br* pro Mol Phenol beträgt:

$$\text{Äquivalente } Br \text{ pro Mol Phenol} = \frac{0{\cdot}1 \cdot (24{\cdot}81 - v) \cdot M}{1000 \cdot W},$$

wo v = Anzahl cm³ verbrauchter Thiosulfatlösung,
M = Molekulargewicht des Phenols,
W = Gewicht der Substanzprobe
bedeuten.

Da eine „reaktive" Position zwei Äquivalente *Br* verbraucht, erhält man die „Anzahl reaktiver Positionen pro Mol", indem man die Anzahl verbrauchter Äquivalente *Br* durch 2 dividiert:

$$\text{„Reaktive Positionen" pro Mol} = \frac{0{\cdot}1 \cdot (24{\cdot}81 - v) \cdot M}{2 \cdot 1000 \cdot W},$$

In einem Kontrollversuch mit nicht analysenreinem Phenol (C_6H_5OH) wurden 5·88 Äqu. *Br* (ber. 6), entsprechend 2·94 reaktiven Positionen (ber. 3) gefunden.

Das untersuchte Xylenol und dessen Derivate verbrauchten mehr Brom, als der Anzahl der freien reaktiven Positionen (1 bzw. 0) entsprach. Die Menge des aufgenommenen Broms ist deshalb in „scheinbaren reaktiven Positionen pro Mol" ausgedrückt.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle (S. 119) zusammengestellt.

SPRUNG[1]) gibt für das untersuchte Xylenol (I) den Wert 1·80 an; die Differenz gegen unseren Wert (2·01) ist vielleicht durch verschiedenen Reinheitsgrad der Präparate und durch verschiedene Temperatur bei der Einwirkung des Broms zu erklären. Jedenfalls bestätigt unsere Bestimmung, daß das untersuchte Xylenol zur Reihe derjenigen Phenole gehört, die mehr Brom aufnehmen, als der Anzahl

---

¹) SPRUNG, Ind. Engng. Chem. **13** (1941) 35.

Substanz	Scheinbare „reaktive Positionen" pro Mol	
	gef.	ber.
(I) Xylenol (1:3:4) — OH, H_3C, CH_3	2·01	1
(II) Xylenolalkohol — OH, H_3C, CH_2OH, CH_3	1·17	0
(III) Dixylenylmethan — OH, OH, H_3C—CH_2—CH_3, CH_3, CH_3	3·42	0
(IV) Bis-(2-*oxy*-3, 5-dimethyl-)benzyläther — OH, OH, H_3C—CH_2-O-CH_2—CH_3, CH_3, CH_3	2·49	0

reaktiver Kernpositionen entspricht. Wir möchten uns der Auffassung von SPRUNG anschließen, wonach das Brom hier in die Alkylseitenketten eintritt.

Der Befund, daß der Xylenolalkohol (II) erheblich weniger *Br* aufnimmt als das Xylenol selbst, zeigt, daß die von SPRUNG am Saligenin gemachte Beobachtung, wonach die Methylolgruppe unter den Versuchsbedingungen durch *Br* ersetzt wird, nicht verallgemeinert werden darf, so wie dies durch SPRUNG bei der Auswertung der Bromierungsergebnisse auf die Konstitutionsaufklärung von Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten[1]) geschieht. Offenbar verläuft bei substituierten Phenolalkoholen die Verdrängung der Methylol-

[1]) SPRUNG, J. Amer. chem. Soc. 63 (1941).

gruppe durch Br langsamer als beim Saligenin. Auch bei doppelter Reaktionszeit wird keine größere Bromaufnahme erzielt.

Eine überraschend hohe Bromaufnahme zeigte das Dixylenylmethan (III), das wie der Xylenolalkohol selbst keine eigentliche „reaktive Position" besitzt. Offenbar tritt eine Bromierung von der Methylenbrücke aus ein. Von SPRUNG[1]) wurde eine ähnliche hohe Br-Aufnahme für das isomere Bis-(4-oxy-3, 5-dimethyl-)phenylmethan gefunden.

Der zweikernige Äther (IV) reagiert annähernd gleich wie der zugrunde liegende Xylenolalkohol; es wird pro Kern ungefähr dieselbe Menge Br verbraucht. Ein Versuch, bei dem die Einwirkung des Broms auf die doppelte Zeitdauer (20 Minuten) ausgedehnt wurde, ergab denselben Wert. Demnach scheint eine Aufspaltung der Ätherbrücke keine wesentliche Rolle bei dieser Reaktion zu spielen. Dies wird auch weiterhin dadurch bestätigt, daß das bei der Bromierung ausfallende Reaktionsprodukt in alkoholischer Lösung mit alkoholischem $FeCl_3$ versetzt intensive Violettfärbung gibt, eine Reaktion, die für *o*-Oxy-dibenzyläther charakteristisch ist.

Von SPRUNGS Ergebnissen sei im übrigen hier nur erwähnt, was er hinsichtlich der relativen Reaktivität der verschiedenen Phenole angibt.

Die Einführung einer Methylgruppe in die *m*-Stellung zum Phenolhydroxyl erhöht die Reaktivität im Verhältnis 1:2·88; Methylgruppen in *o*- und *p*-Stellung erniedrigen die Reaktivität. Auch die Methylolgruppe setzt die Reaktionsgeschwindigkeit des CH_2OH-Eintrittes herab, und zwar noch erheblich mehr als die Methylgruppe in gleicher Stellung. Man sieht, daß der Formaldehyd zunächst alle Phenolmoleküle monosubstituiert, ehe Phenoldialkohole gebildet werden.

Mittels der Bromierungsmethode konnte SPRUNG feststellen, bis zu welcher Kettenlänge die Kondensation der verschiedenen Phenole fortschreitet. Es zeigte sich, daß die Kondensationsprodukte nicht mehr als vier Benzolkerne enthalten.

Härtung.

Die zweite Reaktionsphase bei der Darstellung der Phenoplaste, nämlich die Härtung[2]), besteht schließlich in der zweidimensionalen

[1]) SPRUNG, Ind. Engng. Ch. **13** (1941) 35. [2]) MEGSON und PAISLEY (J. Soc. chem. Ind. **58** (1939) 213) haben die Umwandlung (Härtung) von unter Pyridinzusatz entstandenen Formol-Kondensationsprodukten verschiedener Phenole bei 130° während 2 bis 24 Stunden untersucht und fanden, daß auch nach 2 Stunden noch erhebliche Mengen löslicher (nicht gehärteter) Substanz vorhanden sind.

Vernetzung der Phenolalkohole, wobei je zwei Methylolgruppen unter Austritt von Wasser und Ausbildung von Ätherbrücken, $R \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot R$ miteinander reagieren (GRETH[1]), ZINKE, HANUS und ZIEGLER[2])). Die Reaktion verläuft meist in der Schmelze des Ausgangsmateriales (der Phenolalkohole), also in einem System, welches als annähernd homogen angesehen werden kann. Solche Reaktionskurven findet man in den Arbeiten von ADLER und KYRNING[3]) sowie von EULER, ADLER und BERGSTRÖM[4]). Wir geben hier zwei dieser Kurven wieder (Abb. 5, 6).

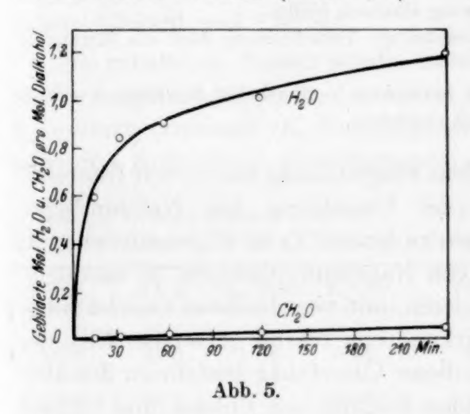


Abb. 5.

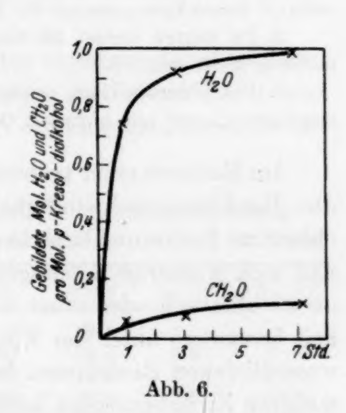


Abb. 6.

Die Reaktion verläuft (ohne Lösungsmittel) in kondensiertem System, welche sich mit fortschreitender Wasserabspaltung und Harzbildung ändert, so daß nicht erwartet werden kann, daß die Wasserabspaltung einer einfachen Reaktionsformel folgt. Wir haben deswegen darauf verzichtet, die beiden Reaktionskurven zu berechnen. Das wesentliche Ergebnis dieser Versuche ist die im Vergleich zur Wasserabspaltung sehr geringe Freilegung des Formaldehyds.

[1]) GRETH, Z. angew. Ch. **51** (1938) 719. [2]) ZINKE, HANUS und ZIEGLER, J. prakt. Chem. **152** (1939) 126. [3]) ADLER und KYRNING, Sv. Kem. Tidskr. **53** (1941) 5. [4]) EULER, ADLER und BERGSTRÖM, Sv. Vet. Akad. Arkiv Kem. 14 B, Nr. 26 (1941).

Aus dem Institut für organisch-chemische Forschung der Univ. Stockholm.

Untersuchungen über die Bildung von Chlorat in Hypochloritlösungen.

Von

H. Ramstetter und **G. Hantke.**

(Eingegangen am 10. 5. 41.)

1. Die Zersetzung von wässerigen Lösungen von Natriumhypochlorit bei 45° verläuft bimolekular, solange die Lösung alkalisch bleibt.

2. Im sauren Gebiet ist eine eindeutige Entscheidung über die Reaktionsordnung nicht möglich.

3. Die Chloratbildung verläuft bei schwach alkalischer Reaktion am vollständigsten, aber mit niedriger Geschwindigkeit.

Im Rahmen einer technischen Fragestellung war es von Interesse, die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung von Natriumhypochlorit zu Natriumchlorat kennen zu lernen. Es ist allgemein bekannt, daß sich wässerige Lösungen von Natriumhypochlorit, je nachdem, ob sie alkalisch oder sauer reagieren, mit verschiedener Geschwindigkeit besonders unter der Einwirkung von Wärme zersetzen. Eine der wesentlichsten Reaktionen bei dieser Umsetzung besteht in der über mehrere Zwischenstufen laufenden Bildung von Chlorat und Chlorid entsprechend der Gleichung:

$$3ClO^- \rightarrow ClO_3^- + 2Cl^-.$$

Wenn auch diese Reaktion den Hauptanteil der Natriumhypochloritzersetzung darstellt, so ist sie keineswegs die einzige Richtung, in der die Zersetzung läuft. Vielmehr muß man besonders bei höheren Temperaturen damit rechnen, daß ein Teil des Natriumhypochlorits auch in anderer Weise zerfällt, z. B. unter Abspaltung von Sauerstoff. Das beste Kriterium für den Anteil, mit dem die unter Chloratbildung laufende Reaktion an der Zersetzung beteiligt ist, ist das Verhältnis des umgesetzten Hypochlorits zum gebildeten Chlorat, das nach der obigen Gleichung 3·00 betragen müßte.

Die erwähnten Fragen wurden durch die im folgenden beschriebenen Versuche, soweit wie dies für das vorliegende technische Problem notwendig war, geklärt.

Durch Einleiten verschiedener Mengen Chlor in Natronlauge von 45° C mit ungefähr 135 g $NaOH$/Liter wurden Lösungen mit unterschiedlichem Gehalt an freiem Alkali und Säure hergestellt. Bei einzelnen

Versuchsreihen wurde auch der gewünschte Säuregrad durch Zusatz von überschüssiger Salzsäure zu alkalischen Natriumhypochloritlösungen eingestellt.

Die Versuchslösungen wurden bei 45° im Thermostaten aufbewahrt. In Zwischenräumen, die je nach der Zersetzungsgeschwindigkeit zwischen Minuten und Tagen liegen, wurden hieraus Proben zur Analyse genommen. Diese beschränkte sich im wesentlichen auf die Ermittlung des Gehaltes an *OH*- bzw. *H*-Ionen, der sich im Laufe jedes Versuches kaum veränderte, und die Bestimmung von Hypochlorit, Chlorid und Chlorat.

Die erhaltenen Zahlen wurden nach den Gesetzen der Reaktionsgeschwindigkeit ausgewertet, und zwar wurden die Konstanten 1. und 2. Ordnung errechnet (K_1 bzw. K_2). Die Versuchsergebnisse sind der folgenden Aufstellung zu entnehmen:

Versuch 1. Anfangskonzentration:
21·2 g *NaOH*/Liter, 51·50 g *ClO*/Liter.

t Min.	$a-x$	$K_1 \cdot 10^5$	$K_2 \cdot 10^6$
0	51·5		
1020	49·2	1·96	0·93
2460	47·0	1·63	0·76
3900	44·0	1·74	0·85
6780	40·3	1·56	0·79
11100	34·4	1·58	0·87
13980	30·5	1·62	0·96
21180	25·9	1·41	0·91
25500	24·2	1·29	0·86
		Mittel	0·87

Versuch 2. Anfangskonzentration:
10·0 g *NaOH*/Liter, 56·40 g *ClO*/Liter.

t Min.	$a-x$	$K_1 \cdot 10^5$	$K_2 \cdot 10^6$
0	56·4		
1020	53·3	2·40	1·01
3900	47·0	2·03	0·91
8220	38·0	2·08	1·04
11100	33·8	2·00	1·07
18300	27·3	1·72	1·03
22620	24·4	1·61	1·03
38470	17·2	1·32	1·05
		Mittel	1·02

Versuch 3. Anfangskonzentration:
6·40 g *NaOH*/Liter, 58·00 g *ClO*/Liter.

t Min.	$a-x$	$K_1 \cdot 10^5$	$K_2 \cdot 10^6$
0	58·0		
1020	54·7	2·55	1·02
3900	49·2	1·84	0·79
8220	40·6	1·89	0·90
11100	36·6	1·80	0·91
18300	30·0	1·56	0·99
22620	27·1	1·46	0·87
38470	20·5	1·17	0·82
		Mittel	0·90

Versuch 4. Anfangskonzentration:
1·6 g *NaOH*/Liter, 58·5 g *ClO*/Liter.

t Min.	$a-x$	$K_1 \cdot 10^5$	$K_2 \cdot 10^6$
0	58·5		
1140	55·0	2·37	0·95
2400	50·9	2·50	1·06
3840	47·8	2·29	1·00
5280	45·2	1·93	0·86
8160	42·8	1·67	0·77
12480	35·2	1·77	0·91
15360	33·2	1·60	0·85
18240	30·2	1·57	0·88
22560	27·3	1·47	0·87
29750	22·2	1·41	0·94
42720	15·7	1·34	1·09
		Mittel	0·93

Versuch 5. Anfangskonzentration: 0·0 g HCl/Liter, 60·2 g ClO/Liter.

t Min.	$a-x$	$K_1 \cdot 10^4$	$K_2 \cdot 10^5$
0	60·2		
120	50·6	6·34	2·63
180	46·4	6·28	2·75
240	41·8	6·58	3·04
300	37·5	6·83	3·35
360	33·8	6·94	3·62
420	29·0	7·55	4·26
480	25·3	7·83	4·78
	Mittel:	6·91	

Versuch 6. Anfangskonzentration: 1·1 g HCl/Liter, 56·8 g ClO/Liter.

t Min.	$a-x$	$K_1 \cdot 10^3$	$K_2 \cdot 10^4$
0	56·8		
20	50·2	2·68	1·16
30	44·8	3·44	1·57
45	37·2	4·09	2·06
60	28·2	5·07	2·98
75	20·7	5·84	4·10
95	11·8	7·18	7·07
105	7·9	8·17	10·40

Versuch 7. Anfangskonzentration: 2·0 g HCl/Liter, 55·8 g ClO/Liter.

t Min.	$a-x$	$K_1 \cdot 10^3$	$K_2 \cdot 10^4$
0	55·80		
10	46·00	8·40	3·81
20	32·90	11·45	6·25
25	25·70	11·20	8·40
30	19·15	15·48	11·40
35	13·15	17·95	16·60
40	9·66	19·05	21·40
60	3·09	20·95	51·00

Versuch 8. Anfangskonzentration: 4·02 g HCl/Liter, 16·25 g ClO/Liter.

t Min.	$a-x$	$K_1 \cdot 10^3$	$K_2 \cdot 10^4$
0	16·25		
4	8·90	65·25	127·5
8	5·41	59·80	154·5
12	5·03	42·40	114·5
16	4·64	33·00	96·3
20	4·45	28·10	81·7

Chloratbildung in Abhängigkeit von der Reaktion der Ausgangslösung.

Vers. Nr.	g $NaOH$/Liter	g HCl/Liter	K_1	K_2	ClO/ClO_3
1	21·2	—	—	$0·87 \cdot 10^{-6}$	4·38
2	10·0	—	—	$1·02 \cdot 10^{-6}$	5·33
3	6·4	—	—	$0·90 \cdot 10^{-6}$	4·40
4	1·6	—	—	$0·93 \cdot 10^{-6}$	3·09
5	0·0	0·0	$6·91 \cdot 10^{-4}$	—	3·46
6	—	1·1	—	—	3·52
7	—	2·0	—	—	3·44
8	—	4·0	—	—	3·33
				$\varnothing = 0·93 \cdot 10^{-6}$	

Soweit es sich um Lösungen handelt, die freies Alkali enthalten, weisen die Konstanten 2. Ordnung kaum irgendwelche Gänge auf im Gegensatz zu denen der 1. Ordnung. Beim Neutralpunkt jedoch ändert sich das Bild wesentlich: Die Konstante der 2. Ordnung zeigt einen stark steigenden Gang, während die Konstante 1. Ordnung zwar nicht völlig den Anforderungen der Konstanz entspricht, aber ihnen doch wesentlich näher kommt. Im sauren Gebiet dagegen weisen beide Konstanten einen mehr oder weniger starken Gang auf.

Ohne allen Zweifel kann aus den Versuchen entnommen werden, daß im alkalischen Gebiet die Zersetzungsgeschwindigkeit bimolekular verläuft. Sie ist nur sehr gering und ändert sich auch mit dem Alkaligehalt nur wenig, während bei Durchschreitung des Neutralpunktes eine sprunghafte Änderung eintritt. Welche geschwindigkeitsbestimmende Gleichung dieser Umsetzung zugrunde liegt, bleibt noch offen. Wahrscheinlich ist dafür eine Zwischenreaktion des Vorganges verantwortlich, der schließlich zu der Bruttogleichung

$$3ClO^- \rightarrow ClO_3^- + 2Cl^-$$

führt.

Bringt man die Zerfallsgeschwindigkeit in Beziehung zu der bei der Zersetzung auftretenden Chloratbildung, so ist es nicht uninteressant, festzustellen, daß bei einem Gehalt von 16·0 g $NaOH$/Liter die Chloratbildung noch sehr im Hintergrund bleibt, dann aber mit abnehmender Alkalität immer mehr an Bedeutung gewinnt. In der Nähe des Neutralpunktes, aber bei noch schwach alkalischer Reaktion, scheint der Bestwert für die Chloratbildung unter den Versuchsbedingungen erreicht zu sein. Versuch Nr. 4 ergibt eine Verhältniszahl ClO^-/ClO_3^- von 3·09, so daß mit diesem Versuch die Geschwindigkeit der Chloratbildung am eindeutigsten gemessen sein dürfte.

Der scheinbar im sauren Gebiet monomolekular vor sich gehende Ablauf der Reaktion, der allerdings noch durch eine Anzahl von anderen Reaktionen überlagert zu sein scheint und daher nicht eindeutig aus den Zahlen ersichtlich ist, könnte bedingt sein durch eine Kettenreaktion, in der vielleicht das H-Ion eine besondere Rolle spielt.

Über die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten aus Versuchsdaten.

Von

J. A. Christiansen.

(Eingegangen am 10. 5. 41.)

Bei der Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten aus einem Versuch mit vielen Einzelablesungen kann man bekanntlich nicht alle Einzelbestimmungen dasselbe Gewicht beilegen. Es wird gefragt: Welche Gewichte sind vernünftigerweise den Einzelmessungen beizulegen?

Dazu wird die naheliegende Annahme eingeführt, daß die Gewichte so gewählt sein sollen, daß die minimale Fehlerquadratsumme des Versuches einfach mit der Quadratsumme der Fehler in der Ablesung des Umsatzgrades zusammenfallen soll. Es ergibt sich sodann eine einfache Rechenvorschrift für die Berechnung von mittleren Geschwindigkeitskonstanten $\bar{k}$ aus den Einzelwerten k: $\bar{k}\Sigma G = \Sigma Gk$.

Es werden G-Tabellen für die zwei einfachsten Fälle (Reaktionen erster und zweiter Ordnung) angegeben, aus denen sich andere Fälle leicht berechnen lassen.

1. Bei der Analyse der Versuchsdaten einer reaktionskinetischen Untersuchung wird man vor zwei Aufgaben gestellt. Die erste ist die, festzustellen, wie die Geschwindigkeit von den verschiedenen Konzentrationen abhängt. Zur Lösung dieser Aufgabe ist es bequem zu beachten, daß die reziproke Geschwindigkeit sich in vielen Fällen als eine Summe einfacher Funktionen darstellen läßt[1]). Die hierzu nötigen Geschwindigkeitswerte, besonders die Anfangsgeschwindigkeiten, bekommt man am einfachsten durch graphische Differentiation der Umsatz-Zeitkurve oder durch das von der BODENSTEINschen Schule so oft und so erfolgreich angewandte Rechnen „von Punkt zu Punkt".

2. Wir setzen nun voraus, daß die erste Aufgabe gelöst ist. Die zweite besteht dann darin, die im Geschwindigkeitsausdruck auftretenden Konstanten möglichst genau zu bestimmen. Dazu ist aber numerische Differentiation oder das Rechnen „von Punkt zu Punkt" weniger geeignet, denn die Einzelwerte sind ziemlich unsicher, und eine Mittelwertbildung hilft nicht viel[2]). Für die Lösung der zweiten Aufgabe ist es daher vorzuziehen, die integrierte Form des Ge-

---

[1]) J. A. CHRISTIANSEN, Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 303. [2]) Vgl. unter anderem A. L. TH. MOESVELD, Z. physik. Chem. **103** (1923) 481. C. WAGNER, Z. physik. Chem. **115** (1925) 130. H. OLSSON, Z. physik. Chem. **118** (1925) 107. G. SCHMID, Z. physik. Chem. **119** (1926) 8.

schwindigkeitsausdruckes zu benutzen. In den oben besprochenen Fällen lautet die Differentialgleichung

$$dt/dx = Af_1 + Bf_2 + \cdots \tag{1}$$

wo f_1, f_2 usw. von der Lösung der ersten Aufgabe bekannte Funktionen der Umsatzvariable x ist. Die Integrationen lassen sich oft mit elementaren Funktionen ausführen, und man bekommt dann ohne weiteres

$$t = A\varphi_1 + B\varphi_2 \cdots \text{const}, \tag{2}$$

wo die Funktionen φ bekannt und die Konstanten A, B usw. zu berechnen sind. Die Aufgabe besteht offenbar darin, die Konstanten so zu bestimmen, daß die rechte Seite von (2) proportional der Zeit wächst.

3. Wie man dies ausführen will, bleibt mehr oder weniger Gefühlssache. Sehr vorteilhaft ist immer die Auftragung der einzelnen Funktionen der rechten Seite von (2) gegen t als Abszisse. Die Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate (M. k. Q.) ist zwar ziemlich zeitraubend, sie hat aber den Vorteil, daß sie unabhängig vom persönlichen Faktor ist[1]). Hervorgehoben sei, daß bei komplizierten Reaktionen, wo mehr als eine Konstante zu bestimmen ist, eine gute Rechenmaschine, womöglich eine elektrische, fast unentbehrlich ist.

4. Aber auch die M. k. Q. hat ihre Fallgruben. Betrachten wir den Fall, daß es sich ergeben hat, daß

$$t = A\varphi, \tag{3}$$

wo z.B. $\varphi = -\ln(1-x)$. Um die Konstante zu bestimmen, trägt man, wie gesagt, φ gegen t auf und zeichnet bestmöglich eine Gerade durch die Meßpunkte, deren Neigung A bestimmt. Dasselbe tut man rechnerisch, wenn man die M. k. Q. anwendet, und beide Methoden leiden an demselben Mangel: Je weiter man die Reaktion verfolgt, je sorgfältiger man also gewissermaßen ist, desto unsicherer wird das Resultat, denn die Meßpunkte streuen mehr und mehr gegen Ende der Reaktion. Bei Anwendung der M. k. Q. tun wir folgendes: Wir bilden die Summe der Quadrate der Deviationen $d = t - A\varphi$.

Wir nennen diese Quadratsumme D^2, d. h.

$$\Sigma(t - A\varphi)^2 = D^2. \tag{4}$$

Wir suchen den Wert von A, der D so klein wie möglich macht. Dies gibt die Gleichung zur Bestimmung von A:

$$\Sigma\varphi \cdot t = A\Sigma\varphi^2. \tag{5}$$

---

[1]) Über die Ausführung vgl. z. B. Runge-König, Numerisches Rechnen.

Der Minimumswert von D^2 wird dann

$$D^2_{\min} = \Sigma t(t - A\varphi), \tag{6}$$

und die Schwierigkeit ist, daß D^2 unverhältnismäßig stark ansteigt, wenn die Messungen gegen Ende der Reaktion mit berücksichtigt werden. Die Schwierigkeiten kommen selbstverständlich daher, daß $1-x$ für x nahe gleich Eins relativ ganz unbestimmt wird. Das bedeutet aber, daß wir den letzten Messungen nicht dasselbe Gewicht zuschreiben können wie den mittleren. Die zu beantwortende Frage ist also: Welcher Wert ist sinngemäß den Gewichten beizulegen, d. h. wie hängt das Gewicht von x ab?

5. Rein formell können wir auch in diesem Falle die M. k. Q. anwenden. Nennen wir die Gewichte g, werden unsere drei Gleichungen

$$D^2 = \Sigma g(t - A\varphi)^2, \tag{4g}$$

$$\Sigma g\varphi t = A\Sigma g\varphi^2, \tag{5g}$$

$$D^2_{\min} = \Sigma g t(t - A\varphi). \tag{6g}$$

Diese Ausdrücke sind natürlich vollkommen unbestimmt, solange wir nichts von g wissen. Es ist nun zu beachten, daß die ganze Fehlerquadratsumme $D^2_{\min}$ davon herrühren muß, daß die x-Werte mit kleinen Fehlern δx behaftet sind. Wir nehmen dabei an, daß die Zeitbestimmungen fehlerfrei sind, was in den meisten Fällen zutreffen wird, insbesondere wenn es sich um einfache Skalenablesungen zu bestimmten Zeitpunkten handelt. Es scheint daher vernünftig, $D^2_{\min}$ einfach mit der Fehlerquadratsumme $\Sigma(\delta x)^2$ zu identifizieren, d. h. wir machen die Annahme, daß

$$D^2_{\min} = \Sigma(\delta x)^2. \tag{7}$$

Es bedeute nun x die richtige Ablesung und $x + \delta x$ die wirkliche, fehlerhafte. Dann ist in zweiter Näherung

$$\varphi(x + \delta x) = \varphi(x) + \delta x \varphi'(x) + \frac{(\delta x)^2}{2}\varphi''(x) \tag{8}$$

und also

$$t - A\varphi(x + \delta x) = t - A\varphi(x) - A\,\delta x\varphi'(x) - A\frac{(\delta x)^2}{2}\varphi''(x), \tag{9}$$

wo definitionsgemäß $t - A\varphi(x) = 0$. Einsetzen in (6g) gibt

$$D^2_{\min} = -A\sum g t \delta x \varphi'(x) - \frac{A}{2}\sum g t(\delta x)^2\varphi''(x). \tag{10}$$

Die Abweichungen δx müssen aber nahezu gleich häufig positiv und negativ sein, so daß bei hinreichend dichter Lage der Meßpunkte die erste Summe vernachlässigt werden kann. Wir finden also

$$D^2_{\min} = -\frac{A}{2}\Sigma g t(\delta x)^2\varphi''(x). \tag{11}$$

Wenn wir aber gleichzeitig verlangen, daß (7) erfüllt sein soll, so ist offenbar

$$-\frac{A}{2} g t \varphi''(x) = 1 \tag{12}$$

oder, da wir nur an den relativen Gewichten interessiert sind,

$$g = 1/t\varphi''. \tag{13}$$

Dies in (5g) eingeführt, gibt zur Bestimmung von A

$$\sum \frac{\varphi}{\varphi''} = A \sum \frac{\varphi}{\varphi''} \cdot \frac{\varphi}{t}. \tag{14}$$

6. Von praktischer Bedeutung ist die Bemerkung, daß die in (14) enthaltene Rechenvorschrift nicht sehr verschieden von folgender oft gebrauchten Methode ist: Man bildet die Geschwindigkeitskonstanten k von Null bis t und nimmt den Mittelwert, d. h., man findet $k_{\text{mittel}} = k = 1/A$ aus der Gleichung

$$\sum 1 = A \sum \frac{\varphi}{t}. \tag{15}$$

Die Vorschrift besagt, daß wir statt dessen hätten schreiben sollen

$$\sum G = A \sum G \cdot \frac{\varphi}{t} \quad \text{mit} \quad G = \frac{\varphi}{\varphi''}. \tag{16}$$

Wir nehmen also das Mittel von $k = \varphi/t$, indem wir den Einzelbestimmungen Gewichte $G = \varphi/\varphi''$ beilegen.

7. Es ist lehrreich, Tabellen der G-Werte für verschiedene φ-Funktionen zu betrachten. Bei Reaktionen erster Ordnung wird $G = -(1-x)^2 \ln(1-x)$. Mit dekadischen Logarithmen berechnet findet man

x	0	0·05	0·1	0·2	0·3	0·4	0·5	0·6	0·7	0·8	0·9	1·0
$10G$	0·0	0·201	0·370	0·620	0·759	0·798	0·752	0·637	0·470	0·280	0·100	0·000

Es sei bemerkt, daß es unnötig ist, die Gewichte mit großer Genauigkeit anzugeben. Zwei Dezimalstellen genügen vollkommen.

Die Tabelle zeigt unmittelbar, daß es sich nicht lohnt, die Beobachtungen wesentlich über $x = 0·8$ fortzusetzen, es sei denn, daß man den Endwert von x möglichst genau ablesen will (siehe unten).

Wünscht man die Genauigkeit durch Häufung der Beobachtungen zu steigern, tut man dies am besten im Intervall 0·2 bis 0·6, wo die Gewichte am größten sind. Auch die Anfangsmessungen sind natürlich wenig genau. Will man sich endlich die kleine Mühe des Rechnens mit Gewichten ersparen, kann man, ohne wesentliche Fehler zu begehen, das Mittel der gewöhnlichen Konstanten im erwähnten Intervall nehmen.

Bekanntlich schreibt man gewöhnlich, bei der Reaktion erster Ordnung, $t = A\,(\ln a - \ln(a-z))$, wo $a = z$ bei $t = \infty$. Wir haben oben vorausgesetzt, daß a wesentlich genauer bekannt ist als z. Dies ist aber keineswegs immer der Fall, denn gerade die Bestimmung von a ist in der Praxis oft mit Schwierigkeiten verbunden. Diese werden am besten durch die elegante Methode von E. A. GUGGENHEIM[1]) überwunden, die sich daher immer bei genauen Messungen empfiehlt. Aber die zu starke Streuung bei $z/a > 0{\cdot}6$ vermeidet man auch nicht hier, und es empfiehlt sich daher, entweder die GUGGENHEIMsche Methode nur für den Intervall $0{\cdot}2 < z/a < 0{\cdot}6$ und dann mit $G = 1$ zu verwenden oder aber dieselbe Methode für den ganzen Intervall unter Anwendung der aus den G-Tabellen entnommenen Werte zu gebrauchen. Selbstverständlich ist es auch hier vorteilhaft, die Messungen im erwähnten Intervall zu häufen.

8. Bei der Reaktion zweiter Ordnung mit äquivalenten Ausgangsmengen ist bekanntlich $\varphi = x/(1-x)$ und also $G = x(1-x)^2$. Die G-Tabelle wird dann

x	0·0	0·05	0·1	0·2	0·3	0·4	0·5	0·6	0·7	0·8	0·9	1·0
G	0·00	0·045	0·081	0·128	0·147	0·144	0·125	0·096	0·063	0·032	0·009	0·0

Bei ungleichen Mengen kann man sich in jedem Falle die G-Tabelle selbst ausrechnen. Z. B. ist bei großem Überschuß der einen Komponente offenbar die G-Tabelle der Reaktion erster Ordnung zu gebrauchen. Auch bei der Reaktion zweiter Ordnung sind die G-Werte im Intervall 0·2 bis 0·6 groß und leidlich konstant, so daß die Bemerkungen zur Reaktion erster Ordnung auch hier gelten. Leider läßt sich die GUGGENHEIMsche Methode bei Reaktionen höherer Ordnung als Eins, wie schon von GUGGENHEIM selbst hervorgehoben, nicht anwenden.

Zum Schluß sei erwähnt, daß die obigen Gewichtstabellen eine gewisse Ähnlichkeit mit den von C. WAGNER vorgeschlagenen haben[2]), sie sind aber nicht identisch damit, weil die Grundannahme (7) verschieden von WAGNER ist.

[1]) E. A. GUGGENHEIM, Philos. Mag. 2 (1926) 538. [2]) Siehe Anm. 1, S. 126.

Kopenhagen, Chemisches Laboratorium A der Technischen Hochschule.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.